

SÍLICE COLOIDAL FUNCIONALIZADA ANIÓNICAMENTE Y MÉTODOS DE PRODUCCIÓN

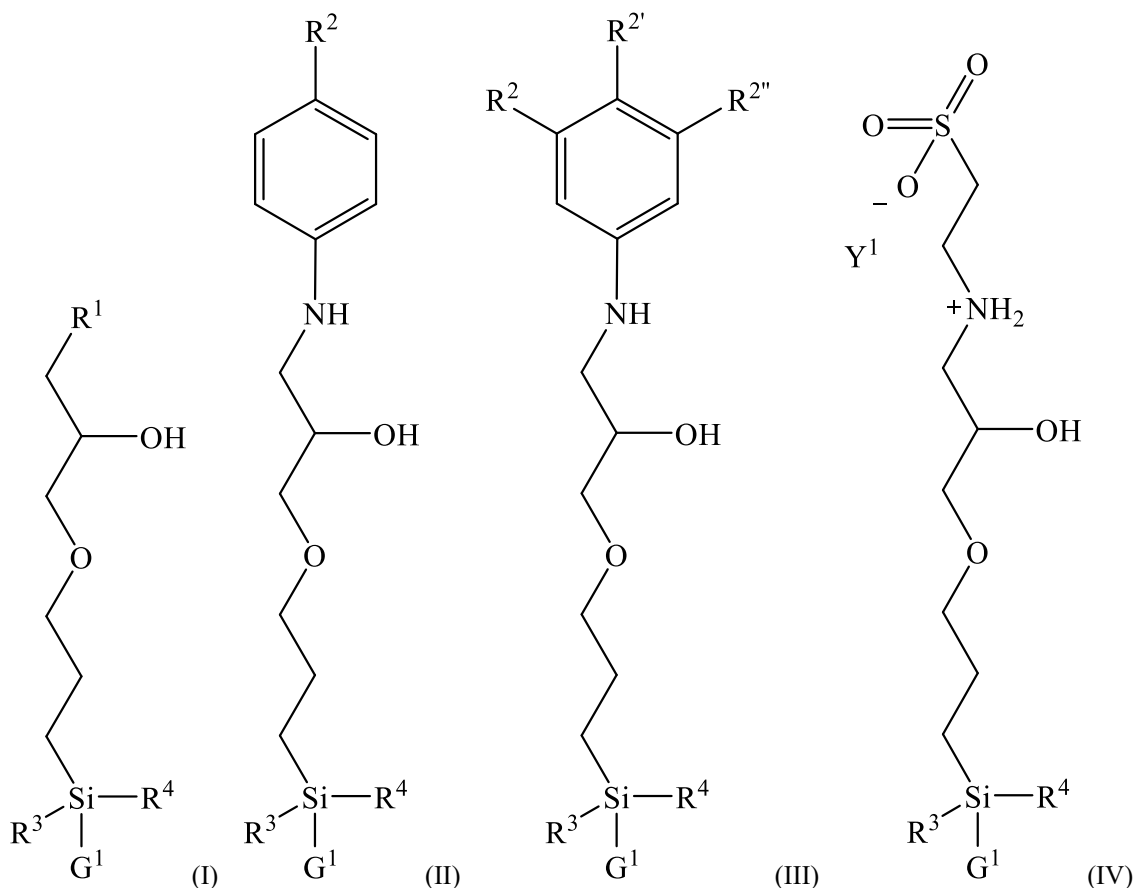
ÁMBITO

[1] La presente tecnología se refiere, en general, a la sílice coloidal funcionalizada, así como a métodos útiles para sintetizar dicha sílice coloidal funcionalizada, incluyendo composiciones que son estables al envejecimiento durante 24 horas o más a una temperatura de 80 °C cuando la composición incluye una solución salina con una fuerza iónica de 0,5 a 3,0.

RESUMEN

[2] En un aspecto, la presente tecnología proporciona una composición que incluye agua y sílice coloidal funcionalizada. La sílice coloidal funcionalizada incluye partículas de sílice (donde cada partícula de sílice incluye una superficie) y una unidad estructural según

[3] la Fórmula I, una unidad estructural según la Fórmula II, una unidad estructural según la Fórmula III o una unidad estructural según la Fórmula IV



donde

R^1 es $-S-(CH_2)_nR^2$ o $-NH-NH-C(O)-(CH_2)_m-C(O)NH-NH_2$, donde n es 1, 2, 3, 4, 5 o 6

y m es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8;

R^2 es, de forma independiente en cada aparición, $-SO_3Y^1$, $-SO_3H$, $-SO_3^-$, $-CO_2Y^2$,

$-CO_2H$ o $-CO_2^-$;

$R^{2'}$ y $R^{2''}$ son, cada uno de forma independiente, H, $-SO_3Y^1$, $-SO_3H$, $-SO_3^-$, $-CO_2Y^2$, $-CO_2H$ o $-CO_2^-$;

R^3 es un grupo hidroxilo, alcoxi, ariloxi o G^2 ;

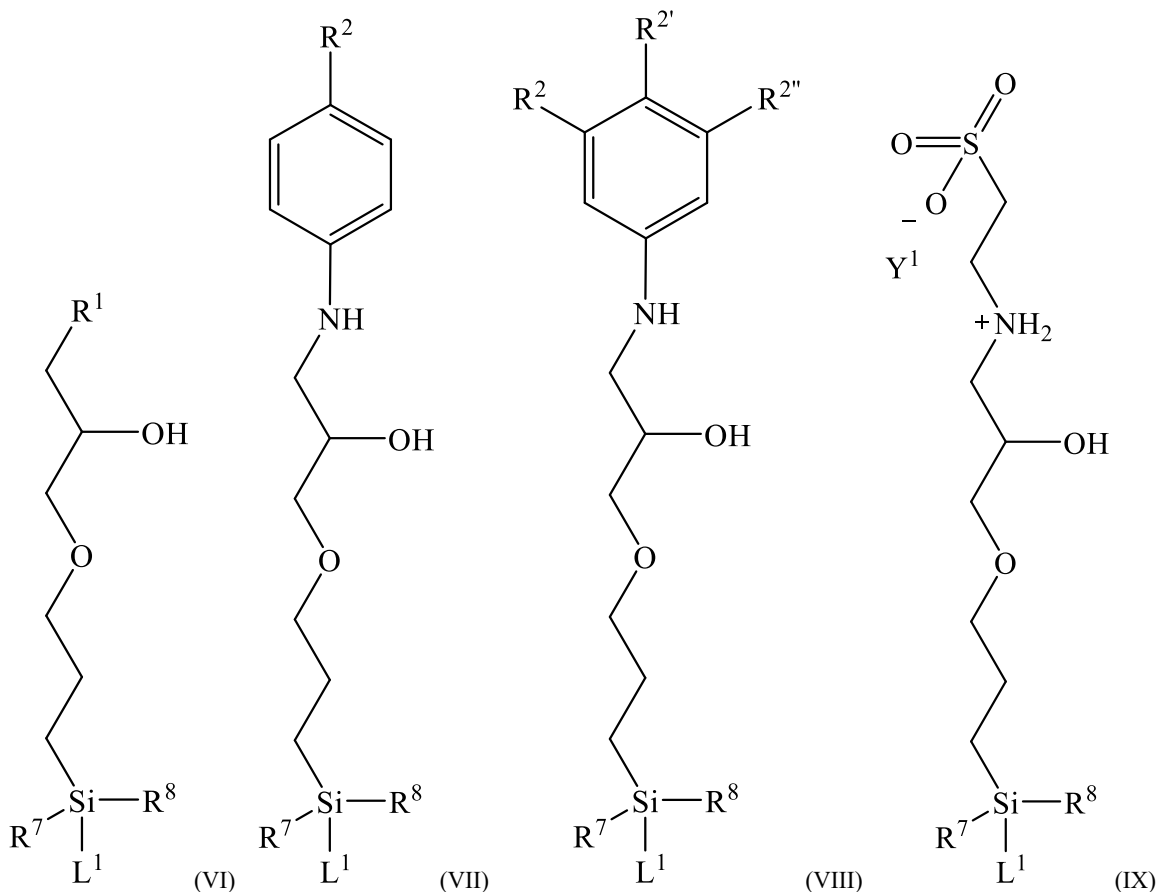
R^4 es un grupo hidroxilo, alcoxi, ariloxi o G^3 ;

G^1 , G^2 y G^3 son, cada uno de forma independiente, un átomo de oxígeno de la superficie de la partícula de sílice, donde G^1 , G^2 y G^3 no son el mismo átomo de oxígeno;

Y^1 es, de forma independiente en cada aparición, un catión; y

Y^2 es, de forma independiente en cada aparición, un catión.

[4] En otro aspecto, la presente tecnología proporciona un método para fabricar sílice coloidal funcionalizada (por ejemplo, un método para fabricar una composición de cualquier realización aquí descrita). El método incluye poner en contacto una sílice coloidal con un silano según la Fórmula VI, un silano según la Fórmula VII, un silano según la Fórmula VIII o un silano según la Fórmula IX para obtener la sílice coloidal funcionalizada



donde

R^1 es $-S-(CH_2)_nR^2$ o $-NH-NH-C(O)-(CH_2)_m-C(O)NH-NH_2$, donde n es 1, 2, 3, 4, 5 o 6 y

m es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8;

R^2 es, de forma independiente en cada aparición, $-\text{SO}_3\text{Y}^1$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{CO}_2\text{Y}^2$, $-\text{CO}_2\text{H}$ o $-\text{CO}_2^-$;

$R^{2'}$ y $R^{2''}$ son, cada uno de forma independiente, H , $-\text{SO}_3\text{Y}^1$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{CO}_2\text{Y}^2$, $-\text{CO}_2\text{H}$ o $-\text{CO}_2^-$;

R^7 es hidroxilo, alcoxi o ariloxi;

R^8 es un grupo hidroxilo, alcoxi o ariloxi;

L^1 es un grupo alcoxi o ariloxi;

Y^1 es, de forma independiente en cada aparición, un catión; y

Y^2 es, de forma independiente en cada aparición, un catión.

[5] En un aspecto adicional, la presente tecnología proporciona una sílice funcionalizada preparada según un método de cualquier realización descrita en el presente documento.

[6] Cabe señalar que todas las combinaciones de los conceptos anteriores y de los conceptos adicionales que se describen con mayor detalle a continuación (siempre que dichos conceptos no sean mutuamente incompatibles) se contemplan como parte del objeto de la presente divulgación. En particular, todas las combinaciones del objeto reivindicado que aparecen al final de la presente divulgación se contemplan como parte del objeto de la presente divulgación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[7] La FIG. 1 presenta un gráfico del pH frente al potencial zeta de muestras de sílice coloidal funcionalizadas con diferentes grupos sulfonato y comparadas con sílice coloidal no modificada.

[8] La FIG. 2 presenta un gráfico del pH frente al potencial zeta de sílice coloidal modificada con ácido sulfanílico y con ácido isoftálico, en comparación con HS-40 sin modificar.

[9] La FIG. 3 presenta un gráfico del pH frente al potencial zeta de sílice coloidal modificada con hidrazida, en comparación con HS-40 sin modificar.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[10] A continuación se describen diversas realizaciones. Cabe señalar que las realizaciones específicas no pretenden ser una descripción exhaustiva ni una limitación de los aspectos más generales aquí discutidos. Un aspecto descrito en relación con una realización concreta no se limita necesariamente a dicha realización y puede ponerse en práctica con cualquier otra realización.

[11] Tal y como se utilizan en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas, los artículos en singular, tales como «un» y «una», y «el» y referencias similares en el contexto de la descripción de los elementos (especialmente en el

contexto de las siguientes reivindicaciones) deben interpretarse de manera que abarquen tanto el singular como el plural, a menos que se indique lo contrario en el presente documento o que el contexto lo contradiga claramente. La mención de rangos de valores en el presente documento tiene por único objetivo servir como método abreviado para referirse individualmente a cada valor concreto comprendido dentro del rango, a menos que se indique lo contrario en el presente documento, y cada valor concreto se incorpora a la especificación como si se mencionara individualmente en el presente documento. Todos los métodos descritos en el presente documento pueden llevarse a cabo en cualquier orden adecuado, salvo que se indique lo contrario en el presente documento o que el contexto lo contradiga claramente. El uso de todos y cada uno de los ejemplos, o del lenguaje ejemplar (p. ej., «tales como») que se proporcionan en el presente documento tiene como único objetivo ilustrar mejor las realizaciones y no supone una limitación del alcance de las reivindicaciones, salvo que se indique lo contrario. Ningún lenguaje de la especificación debe interpretarse como indicativo de que algún elemento no reivindicado sea esencial.

[12] Tal y como se utiliza en el presente documento, el término «aproximadamente» será entendido por personas con conocimientos técnicos habituales en la materia y variará en cierta medida dependiendo del contexto en el que se utilice. Si hay usos del término que no resulten claras para personas con conocimientos medios en la materia, dado el contexto en el que se utilice, «aproximadamente» significará hasta un margen de más o menos el 10 % del término concreto; por ejemplo, «aproximadamente el 10 % en peso» se entendería como «del 9 % al 11 % en peso». Debe entenderse que cuando «aproximadamente» precede a un término, el término debe interpretarse como que revela «aproximadamente» el término, así como el término sin la modificación de «aproximadamente»; por ejemplo, «aproximadamente el 10 % en peso» revela «del 9 % al 11 % en peso», además de revelar «el 10 % en peso».

[13] La expresión «y/o», tal y como se utiliza en la presente divulgación, se entenderá que significa cualquiera de los elementos citados individualmente o una combinación de dos o más de ellos; por ejemplo, «A, B y/o C» significaría «A o B o C; A y B; A y C; B y C; o la combinación de A, B y C».

[14] En general, la referencia a un determinado elemento, como el hidrógeno o H, pretende incluir todos los isótopos de dicho elemento. Por ejemplo, si se define que un grupo R incluye hidrógeno o H, también incluye deuterio y tritio. Los compuestos que comprenden radioisótopos tales como tritio, C14, P32 y S35 se encuentran, por lo tanto, dentro del alcance de la presente tecnología. Los procedimientos para insertar tales marcadores en los compuestos de la presente tecnología resultarán evidentes para los expertos en la materia a partir de la descripción aquí expuesta.

[15] En general, «sustituido» se refiere a un grupo orgánico tal y como se define a continuación (por ejemplo, un grupo alquilo) en el que uno o más enlaces con un átomo de hidrógeno contenido en él se sustituyen por un enlace con átomos distintos del hidrógeno o del carbono. Los grupos sustituidos también incluyen grupos en los que uno o más enlaces con uno o varios átomos de carbono o hidrógeno se sustituyen por uno o más enlaces, incluidos enlaces dobles o triples, con un heteroátomo. Por lo tanto, un grupo sustituido está sustituido por uno o más sustituyentes, a menos que se especifique lo contrario. En algunas realizaciones, un grupo sustituido está sustituido por 1, 2, 3, 4, 5 o 6 sustituyentes. Entre los ejemplos

de grupos sustituyentes se incluyen: halógenos (es decir, F, Cl, Br e I); hidroxilos; grupos alcoxi, alquenoxi, ariloxi, aralquiloxi, heterocíclicos, heterocíclicoalquílicos, heterocíclicooxi y heterocíclicoalcoxi; carbonilos (oxo); carboxilatos; ésteres; uretanos; oximas; hidroxilaminas; alcoxiaminas; aralcoxiaminas; tioles; sulfuros; sulfóxidos; sulfones; sulfonilos; pentafluorosulfanilo (es decir, SF₅), sulfonamidas; aminas; N-óxidos; hidrazinas; hidrazidas; hidrazonas; azidas; amidas; ureas; amidinas; guanidinas; enaminas; imidas; isocianatos; isotiocianatos; cianatos; tiocianatos; iminas; grupos nitro; y nitrilos (es decir, CN).

[16] Los grupos de anillos sustituidos, tales como los grupos cicloalquilo, arilo, heterociclo y heteroarilo, también incluyen anillos y sistemas de anillos en los que un enlace a un átomo de hidrógeno se sustituye por un enlace a un átomo de carbono. Por lo tanto, los grupos cicloalquilo, arilo, heterociclo y heteroarilo sustituidos también pueden estar sustituidos con grupos alquilo, alquenilo y alquinilo sustituidos o no sustituidos, tal y como se definen a continuación.

[17] Los grupos alquilo incluyen grupos alquilo de cadena lineal y de cadena ramificada que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, y típicamente de 1 a 10 átomos de carbono o, en algunas realizaciones, de 1 a 8, de 1 a 6 o de 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Entre los ejemplos de grupos alquilo de cadena lineal se incluyen grupos tales como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo y n-octilo. Entre los ejemplos de grupos alquilo ramificados se incluyen, entre otros, los grupos isopropilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, neopentilo, isopentilo y 2,2-dimetilpropilo. Los grupos alquilo sustituidos representativos pueden estar sustituidos una o más veces con sustituyentes como los enumerados anteriormente, e incluyen, sin limitación, halogenoalquilo (p. ej., trifluorometilo), hidroxialquilo, tioalquilo, aminoalquilo, alquilaminoalquilo, dialquilaminoalquilo, alcoxi-alquilo, carboxialquilo y similares.

[18] Los grupos cicloalquilo incluyen grupos alquilo mono-, bi- o tricíclicos que tienen de 3 a 12 átomos de carbono en el anillo o anillos, o, en algunas realizaciones, de 3 a 10, de 3 a 8, o de 3 a 4, 5 o 6 átomos de carbono. Los grupos cicloalquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Entre los grupos cicloalquilo monocíclicos ejemplares se incluyen, entre otros, los grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo. En algunas realizaciones, el grupo cicloalquilo tiene de 3 a 8 miembros en el anillo, mientras que en otras realizaciones el número de átomos de carbono del anillo oscila entre 3 y 5, de 3 a 6 o de 3 a 7. Los sistemas de anillos bicíclicos y tricíclicos incluyen tanto grupos cicloalquílicos puenteados como anillos fusionados, tales como, entre otros, el biciclo[2.1.1]hexano, el adamantilo, el decalino y similares. Los grupos cicloalquilo sustituidos pueden estar sustituidos una o más veces con grupos distintos del hidrógeno y del carbono, tal y como se han definido anteriormente. Sin embargo, los grupos cicloalquilo sustituidos también incluyen anillos que están sustituidos con grupos alquilo de cadena lineal o ramificada, tal y como se han definido anteriormente. Los grupos cicloalquilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, tales como, entre otros, grupos ciclohexilo 2,2-, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-disustituidos, que pueden estar sustituidos con sustituyentes tales como los enumerados anteriormente.

[19] Los grupos cicloalquilalquilo son grupos alquilo tal y como se han definido anteriormente en los que un enlace de hidrógeno o carbono de un grupo alquilo se sustituye por un enlace a un grupo cicloalquilo tal y como se ha definido anteriormente. Los grupos cicloalquilalquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. En algunas realizaciones, los grupos cicloalquilalquilo tienen de 4 a 16 átomos de carbono, de 4 a 12 átomos de carbono y, típicamente, de 4 a 10 átomos de carbono. Los grupos cicloalquilalquilo sustituidos pueden estar sustituidos en la parte alquilo, en la parte cicloalquilo o en ambas partes del grupo. Los grupos cicloalquilalquilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, como, por ejemplo, pero sin limitarse a ello, mono-, di- o trisustituidos con sustituyentes tales como los enumerados anteriormente.

[20] Los grupos alquenilo incluyen grupos alquilo de cadena lineal y ramificada tal y como se han definido anteriormente, con la excepción de que existe al menos un doble enlace entre dos átomos de carbono. Los grupos alquenilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Los grupos alquenilo tienen de 2 a 12 átomos de carbono, y típicamente de 2 a 10 átomos de carbono o, en algunas realizaciones, de 2 a 8, de 2 a 6 o de 2 a 4 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el grupo alquenilo tiene uno, dos o tres dobles enlaces carbono-carbono. Algunos ejemplos incluyen, entre otros, vinilo, alilo, $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Los grupos alquenilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, como, por ejemplo, pero sin limitarse a ello, mono-, di- o trisustituidos con sustituyentes tales como los enumerados anteriormente.

[21] Los grupos cicloalquenilo incluyen grupos cicloalquilo tal y como se han definido anteriormente, que tienen al menos un doble enlace entre dos átomos de carbono. Los grupos cicloalquenilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. En algunas realizaciones, el grupo cicloalquenilo puede tener uno, dos o tres dobles enlaces, pero no incluye compuestos aromáticos. Los grupos cicloalquenilo tienen de 4 a 14 átomos de carbono o, en algunas realizaciones, de 5 a 14 átomos de carbono, de 5 a 10 átomos de carbono, o incluso 5, 6, 7, u 8 átomos de carbono. Entre los ejemplos de grupos cicloalquenilo se incluyen el ciclohexenilo, el ciclopentenilo, el ciclohexadienilo, el ciclopentadienilo y el ciclopentadienilo.

[22] Los grupos cicloalquenilalquilo son grupos alquilo tal y como se han definido anteriormente, en los que un enlace de hidrógeno o de carbono del grupo alquilo se sustituye por un enlace a un grupo cicloalquenilo tal y como se ha definido anteriormente. Los grupos cicloalquenilalquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Los grupos cicloalquenilalquilo sustituidos pueden estar sustituidos en la parte alquilo, en la parte cicloalquenilo o en ambas partes y en las partes de cicloalquilo y cicloalquilo del grupo. Los grupos cicloalquenilalquilo sustituidos representativos pueden estar sustituidos una o más veces con sustituyentes tales como los enumerados anteriormente.

[23] Los grupos alquinilo incluyen grupos alquilo de cadena lineal y ramificada tal y como se han definido anteriormente, con la excepción de que existe al menos un triple enlace entre dos átomos de carbono. Los grupos alquinilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Los grupos alquinilo tienen de 2 a 12 átomos de carbono, y típicamente de 2 a 10 átomos de carbono o, en algunas realizaciones, de 2 a 8, de 2 a 6 o de 2 a 4 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el grupo alquinilo tiene uno, dos o tres enlaces triples carbono-carbono. Los ejemplos incluyen, entre otros $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$,

$-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ y $-\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, entre otros. Los grupos alquínilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, como, por ejemplo, pero sin limitarse a ello, mono-, di- o trisustituidos con sustituyentes tales como los enumerados anteriormente.

[24] Los grupos arilo son hidrocarburos aromáticos cíclicos que no contienen heteroátomos. Los grupos arilo aquí incluidos abarcan sistemas de anillos monocíclicos, bicíclicos y tricíclicos. Los grupos arilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Por lo tanto, los grupos arilo incluyen, entre otros, grupos fenilo, azuleno, heptalenilo, bifenilo, fluorenilo, fenantreno, antraceno, indenilo, indanilo, pentalenilo y naftilo. En algunas realizaciones, los grupos arilo contienen de 6 a 14 átomos de carbono, y en otras, de 6 a 12 o incluso de 6 a 10 átomos de carbono en las partes del anillo de los grupos. En algunas realizaciones, los grupos arilo son fenilo o naftilo. La expresión «grupos arilo» incluye grupos que contienen anillos fusionados, como los sistemas de anillos aromáticos-alifáticos fusionados (por ejemplo, indanilo, tetrahidronaftilo y similares). Los grupos arilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos (por ejemplo, toilo) o sustituidos más de una vez. Por ejemplo, los grupos arilo monosustituidos incluyen, entre otros, grupos fenilo o naftilo sustituidos en las posiciones 2, 3, 4, 5 o 6, que pueden estar sustituidos con sustituyentes como los enumerados anteriormente.

[25] Los grupos aralquilo son grupos alquilo tal y como se han definido anteriormente, en los que un enlace de hidrógeno o de carbono de un grupo alquilo se sustituye por un enlace a un grupo arilo tal y como se ha definido anteriormente. Los grupos aralquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. En algunas realizaciones, los grupos aralquilo contienen de 7 a 16 átomos de carbono, de 7 a 14 átomos de carbono o de 7 a 10 átomos de carbono. Los grupos aralquilo sustituidos pueden estar sustituidos en la parte alquilo, en el arilo o en ambas partes, alquilo y arilo, del grupo. Entre los grupos aralquilo representativos se incluyen, entre otros, los grupos bencilo y fenetilo y los grupos (cicloalquil-aril)alquilo fusionados, como el 4-indaniletilo. Los grupos aralquilo sustituidos representativos pueden estar sustituidos una o más veces con sustituyentes como los enumerados anteriormente.

[26] Los grupos heterocíclicos incluyen compuestos de anillos aromáticos (también denominados heteroarílicos) y no aromáticos que contienen 3 o más miembros del anillo, de los cuales uno o más es un heteroátomo, como, entre otros, N, O y S. Los grupos heterocíclicos pueden estar sustituidos o no sustituidos. En algunas realizaciones, el grupo heterocíclico contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomos. En algunas realizaciones, los grupos heterocíclicos incluyen anillos mono-, bi- y tricíclicos con 3 a 16 miembros del anillo, mientras que otros grupos de este tipo tienen 3 a 6, 3 a 10, 3 a 12 o 3 a 14 miembros del anillo. Los grupos heterocíclicos abarcan sistemas de anillos aromáticos, parcialmente insaturados y saturados, tales como, por ejemplo, los grupos imidazolilo, imidazolinilo e imidazolidinilo. La expresión «grupo heterocíclico» incluye especies de anillos fusionados, incluyendo aquellas que comprenden grupos aromáticos y no aromáticos fusionados, tales como, por ejemplo, benzotriazolilo, 2,3-dihidrobenczo[1,4]dioxinilo, y benzo[1,3]dioxolilo. La expresión también incluye sistemas de anillos policíclicos puenteados que contienen un heteroátomo, como, entre otros, el quinuclidilo. La expresión incluye grupos heterocíclicos que tienen otros grupos, como grupos alquilo, oxo o halógeno, unidos a uno de los miembros del anillo, denominados «grupos heterocíclicos sustituidos». Los grupos heterocíclicos incluyen, entre otros, aziridinilo, azetidínilo, pirrolidinilo, imidazolidinilo, pirazolidinilo, tiazolidinilo, tetrahidrotiofenilo,

tetrahidrofurano, dioxolilo, furano, tiofenilo, pirrolilo, pirrolinilo, imidazolilo, imidazolinilo, pirazolilo, pirazolinilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, tiazolinilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, oxadiazolilo, piperidilo, piperazinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrotiopiranilo, oxatiano, dioxilo, ditianilo, piranilo, piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, triazinilo, dihidropiridilo, dihidroditiinilo, dihidroditiónilo, homopiperazinilo, quinuclidilo, indolilo, indolinilo, isoindolilo, azaindolilo (pirrolopiridilo), indazolilo, indolizinilo, benzotriazolilo, benzimidazolilo, benzofuranilo, benzotiofenilo, benzotiazolilo, benzoxadiazolilo, benzoxazinilo, benzoditiinilo, benzoxatiinilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, benzotiadiazolilo, benzo[1,3]dioxolilo, pirazolopiridilo, imidazopiridilo (azabenzimidazolilo), triazolopiridilo, isoxazolopiridilo, purinilo, xantinilo, adeninilo, guaninilo, quinolinilo, isoquinolinilo, quinolizinilo, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinolinilo, ftalazinilo, naftiridinilo, pteridinilo, tianaftilo, dihidrobenzotiazinilo, dihidrobenzofuranilo, dihidroindolilo, dihidrobenzodioxinilo, tetrahidroindolilo, tetrahidroindazolilo, tetrahidrobenzimidazolilo, tetrahidrobenzotriazolilo, tetrahidropirrolopiridilo, tetrahidropirazolopiridilo, tetrahidroimidazopiridilo, tetrahidrotriazolopiridilo, y grupos tetrahidroquinolinilo. Los grupos heterocíclicos sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, tales como, entre otros, los grupos piridilo o morfolinilo, que están sustituidos en las posiciones 2, 3, 4, 5 o 6, o disustituidos con diversos sustituyentes como los enumerados anteriormente.

[27] Los grupos heteroarílicos son compuestos de anillos aromáticos que contienen 5 o más miembros en el anillo, de los cuales uno o más es un heteroátomo, como, entre otros, N, O y S. Los grupos heteroarílicos pueden estar sustituidos o no sustituidos. Los grupos heteroarílicos incluyen, entre otros, grupos tales como pirrolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, piridinilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, tiofenilo, benzotiofenilo, furano, benzofurano, indolilo, azaindolilo (pirrolopiridinilo), indazolilo, benzimidazolilo, imidazopiridinilo (azabenzimidazolilo), pirazolopiridinilo, triazolopiridinilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, benzotiadiazolilo, imidazopiridinilo, isoxazolopiridinilo, tianaftilo, purinilo, xantinilo, adeninilo, guaninilo, quinolinilo, isoquinolinilo, tetrahidroquinolinilo, quinoxalinilo y quinazolinilo. Los grupos heteroarílicos incluyen compuestos de anillos fusionados en los que todos los anillos son aromáticos, como los grupos indolilo, e incluyen compuestos de anillos fusionados en los que solo uno de los anillos es aromático, como los grupos 2,3-dihidroindolilo. Los grupos heteroarilo sustituidos representativos pueden estar sustituidos una o más veces con diversos sustituyentes, como los enumerados anteriormente.

[28] Los grupos heterocicloalquilo son grupos alquilo tal y como se definen anteriormente, en los que un enlace de hidrógeno o de carbono de un grupo alquilo se sustituye por un enlace a un grupo heterocíclico tal y como se define anteriormente. Los grupos heterocicloalquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Los grupos heterocicloalquilo sustituidos pueden estar sustituidos en el alquilo, en el heterocíclico o en ambas partes, alquílica y heterocíclica, del grupo. Entre los grupos heterocicloalquílicos representativos se incluyen, entre otros, morfolin-4-il-etilo, furano-2-il-metilo, imidazol-4-il-metilo, piridin-3-il -metilo, tetrahidrofurano-2-il-etilo e indol-2-il-propilo. Los grupos heterocicloalquilo sustituidos representativos pueden estar sustituidos una o más veces con sustituyentes como los enumerados anteriormente.

[29] Los grupos heteroaralquilo son grupos alquilo tal y como se definen anteriormente, en los que un enlace de hidrógeno o carbono de un grupo alquilo se sustituye por un enlace a un grupo heteroarilo tal y como se ha definido anteriormente. Los grupos heteroaralquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Los grupos heteroaralquilo sustituidos pueden estar sustituidos en la parte alquilo, en la parte heteroarilo o en ambas partes del grupo. Los grupos heteroaralquilo sustituidos representativos pueden estar sustituidos una o más veces con sustituyentes tales como los enumerados anteriormente.

[30] Los grupos descritos en el presente documento que tienen dos o más puntos de unión (es decir, divalentes, trivalentes o polivalentes) dentro del compuesto de la presente tecnología se designan mediante el uso del sufijo «eno». Por ejemplo, los grupos alquilo divalentes son grupos alquilenos, los grupos arilo divalentes son grupos arilenos, los grupos heteroarilo divalentes son grupos heteroarilenos, y así sucesivamente. Los grupos sustituidos que tienen un único punto de unión al compuesto de la presente tecnología no se denominan utilizando la designación «eno». Así, por ejemplo, el cloroetilo no se denomina aquí cloroetileno.

[31] Los grupos alcoxi son grupos hidroxilo (-OH) en los que el enlace con el átomo de hidrógeno se sustituye por un enlace con un átomo de carbono de un grupo alquilo sustituido o no sustituido, tal y como se ha definido anteriormente. Los grupos alcoxi pueden estar sustituidos o no sustituidos. Entre los ejemplos de grupos alcoxi lineales se incluyen, entre otros, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi, hexoxi y similares. Entre los ejemplos de grupos alcoxi ramificados incluyen, entre otros, isopropoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, isopentoxi, isohexoxi y similares. Entre los ejemplos de grupos cicloalcoxi se incluyen, entre otros, ciclopropiloxi, ciclobutiloxi, ciclopentiloxi, ciclohexiloxi y similares. Los grupos alcoxi sustituidos representativos pueden estar sustituidos una o más veces con sustituyentes tales como los enumerados anteriormente.

[32] Los términos «alcanoyl» y «alcanoyloxy», tal y como se utilizan en el presente documento, pueden referirse, respectivamente, a grupos -C(O)-alquilo y -O-C(O)-alquilo, cada uno de los cuales contiene de 2 a 5 átomos de carbono. De manera similar, «ariloil» y «ariloiloxi» se refieren a grupos -C(O)-arilo y -O-C(O)-arilo.

[33] Los términos «ariloxi» y «arilalcoxi» se refieren, respectivamente, a un grupo arilo sustituido o no sustituido unido a un átomo de oxígeno y a un grupo aralquilo sustituido o no sustituido unido al átomo de oxígeno en el alquilo. Los ejemplos incluyen, entre otros, fenoxi, naftiloxi y benciloxi. Los grupos ariloxi y arilalcoxi sustituidos representativos pueden estar sustituidos una o más veces con sustituyentes como los enumerados anteriormente.

[34] El término «carboxilato», tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a un grupo -COOH.

[35] El término «éster», tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a los grupos -COOR⁷⁰ y -C(O)O-G. R⁷⁰ es un grupo alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, arilo, aralquilo, heterocicloalquilo o heterociclo tal y como se definen en el presente documento. G es un grupo protector de carboxilato. Los grupos protectores de carboxilato son bien conocidos por un experto en la materia. Se puede encontrar una lista exhaustiva de grupos protectores para la funcionalidad

del grupo carboxilato en *Protective Groups in Organic Synthesis*, Greene, T.W.; Wuts, P. G. M., John Wiley & Sons, Nueva York, NY, (3.^a edición, 1999), que pueden añadirse o eliminarse utilizando los procedimientos allí descritos y que se incorpora por la presente como referencia en su totalidad y a todos los efectos, como si se incluyera íntegramente en el presente documento.

[36] El término «amida» (o «amido») incluye los grupos C- y N-amida, es decir, los grupos $-C(O)NR^{71}R^{72}$ y $-NR^{71}C(O)R^{72}$, respectivamente. R^{71} y R^{72} son, independientemente, hidrógeno, o un grupo alquilo, alquenilo, alquino, cicloalquilo, arilo, aralquilo, heterocicloalquilo o heterociclo, tal y como se definen en el presente documento. Por lo tanto, los grupos amido incluyen, entre otros, los grupos carbamoilo ($-C(O)NH_2$) y formamida ($-NHC(O)H$). En algunas realizaciones, la amida es $-NR^{71}C(O)$ -(alquilo C_{1-5}) y el grupo se denomina «carbonilamino», y en otras la amida es $-NHC(O)$ -alquilo y el grupo se denomina «alcanolamino».

[37] El término «nitrilo» o «ciano», tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere al grupo $-CN$.

[38] Los grupos uretano incluyen grupos N- y O-uretano, es decir, $-NR^{73}C(O)OR^{74}$ y $-OC(O)NR^{73}R^{74}$, respectivamente. R^{73} y R^{74} son, independientemente, un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, heterocicloalquilo o heterocíclico sustituido o no sustituido, tal y como se define en el presente documento. R^{73} también puede ser H.

[39] El término «amina» (o «amino») tal y como se utiliza en el presente documento se refiere a grupos $-NR^{75}R^{76}$, en los que R^{75} y R^{76} son, independientemente, hidrógeno, o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, heterocicloalquilo o heterociclo tal y como se definen en el presente documento. En algunas realizaciones, la amina es alquilamino, dialquilamino, arilamino o alquilarilamino. En otras realizaciones, la amina es NH_2 , metilamino, dimetilamino, etilamino, dietilamino, propilamino, isopropilamino, fenilamino o bencilamino.

[40] El término «sulfonamido» incluye grupos S- y N-sulfonamida, es decir, $-SO_2NR^{78}R^{79}$ y grupos $-NR^{78}SO_2R^{79}$, respectivamente. R^{78} y R^{79} son, independientemente, hidrógeno, o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, heterocicloalquilo o heterociclo, tal y como se definen en el presente documento. Por lo tanto, los grupos sulfonamido incluyen, entre otros, los grupos sulfamilo ($-SO_2NH_2$). En algunas realizaciones del presente documento, el sulfonamido es $-NHSO_2$ -alquilo y se denomina grupo «alquilsulfonilamino».

[41] El término «tiol» se refiere a los grupos $-SH$, mientras que los «sulfuros» incluyen los grupos $-SR^{80}$, los «sulfóxidos» incluyen los grupos $-S(O)R^{81}$, las «sulfonas» incluyen grupos $-SO_2R^{82}$, y los «sulfonilos» incluyen $-SO_2OR^{83}$. R^{80} , R^{81} , R^{82} y R^{83} son, cada uno de forma independiente, un grupo alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, aralquilo, heterocíclico o heterocíclicoalquilo sustituido o no sustituido, tal y como se define en el presente documento. En algunas realizaciones, el sulfuro es un grupo alquiltio, $-S$ -alquilo. El término «ácido sulfónico», tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a un grupo $-SO_3H$, y «sulfonato», tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a un grupo $-SO_3^-$ (una forma desprotonada del ácido sulfónico).

[42] El término «urea» se refiere a grupos $\text{-NR}^{84}\text{-C(O)-NR}^{85}\text{R}^{86}$. Los grupos R^{84} , R^{85} y R^{86} son, independientemente, hidrógeno, o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, heterocíclico o heterocíclico-alquilo, tal y como se definen en el presente documento.

[43] El término «amidina» se refiere a $\text{-C(NR}^{87})\text{NR}^{88}\text{R}^{89}$ y $\text{-NR}^{87}\text{C(NR}^{88})\text{R}^{89}$, donde R^{87} , R^{88} , y R^{89} son, cada uno de forma independiente, hidrógeno, o un grupo alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, aralquilo, heterocíclico o heterocíclicoalquilo sustituido o no sustituido, tal y como se define en el presente documento.

[44] El término «guanidina» se refiere a $\text{-NR}^{90}\text{C(NR}^{91})\text{NR}^{92}\text{R}^{93}$, donde R^{90} , R^{91} , R^{92} y R^{93} son, cada uno de forma independiente, hidrógeno, o un grupo alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, aralquilo, heterocíclico o heterocíclicoalquilo sustituido o no sustituido, tal y como se define en el presente documento.

[45] El término «enamina» se refiere a $\text{-C(R}^{94})\text{=C(R}^{95})\text{NR}^{96}\text{R}^{97}$ y $\text{-NR}^{94}\text{C(R}^{95})\text{=C(R}^{96})\text{R}^{97}$, donde R^{94} , R^{95} , R^{96} y R^{97} son, cada uno de forma independiente, hidrógeno, un grupo alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, aril, aralquilo, heterocíclico o heterocíclicoalquilo sustituido o no sustituido, tal y como se define en el presente documento.

[46] El término «halógeno» o «halo», tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere al bromo, el cloro, el flúor o el yodo. En algunas realizaciones, el halógeno es flúor. En otras realizaciones, el halógeno es cloro o bromo.

[47] El término «hidroxilo», tal y como se utiliza en el presente documento, puede referirse a -OH o a su forma ionizada, -O- . Un grupo «hidroxialquilo» es un grupo alquilo sustituido por hidroxilo, tal como $\text{HO-CH}_2\text{-}$.

[48] El término «imida» se refiere a $\text{-C(O)NR}^{98}\text{C(O)R}^{99}$, donde R^{98} y R^{99} son, cada uno de forma independiente, hidrógeno, o un grupo alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, aralquilo, heterociclo o heterocicloalquilo tal y como se definen en el presente documento.

[49] El término «imino» se refiere a $\text{-CR}^{100}(\text{NR}^{101})$ y $\text{-N(CR}^{100}\text{R}^{101})$, en los que R^{100} y R^{101} son, cada uno de forma independiente, hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, aralquilo, heterocíclico o heterocíclicoalquilo sustituido o no sustituido, tal y como se define en el presente documento, con la salvedad de que R^{100} y R^{101} no son ambos hidrógeno simultáneamente.

[50] El término «nitro», tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a un grupo -NO_2 .

[51] El término «trifluorometilo», tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a -CF_3 .

[52] El término «trifluorometoxi», tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a -OCF_3 .

[53] El término «azido» se refiere a $-N_3$.

[54] El término «trialkilamonio» se refiere a un grupo $-N(\text{alquilo})_3$. Un grupo trialkilamonio tiene carga positiva y, por lo tanto, suele tener un anión asociado, como un anión halógeno.

[55] El término «isociano» se refiere a $-NC$.

[56] El término «isotiociano» se refiere a $-NCS$.

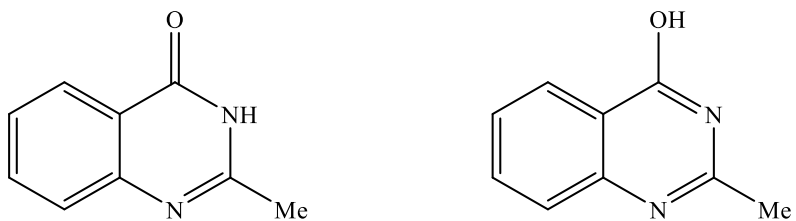
[57] El término «pentafluorosulfanilo» se refiere a $-SF_5$.

[58] Como comprenderá un experto en la materia, a todos y cada uno de los efectos, en particular en lo que respecta a proporcionar una descripción escrita, todos los intervalos aquí descritos abarcan también todos y cada uno de los subintervalos posibles y combinaciones de estos. Cualquier intervalo enumerado puede reconocerse fácilmente como que describe y permite suficientemente que dicho intervalo se desglose en al menos mitades, tercios, cuartos, quintas, décimas, etc. A modo de ejemplo no limitativo, cada intervalo aquí discutido puede desglosarse fácilmente en un tercio inferior, un tercio medio y un tercio superior, etc. Como también comprenderá un experto en la materia, todos los términos como «hasta», «al menos», «mayor que», «menor que» y similares incluyen el número mencionado y se refieren a rangos que pueden dividirse posteriormente en subrangos, tal y como se ha comentado anteriormente. Por último, como comprenderá un experto en la materia, un rango incluye cada miembro individual. Así, por ejemplo, un grupo que tiene de 1 a 3 átomos se refiere a grupos que tienen 1, 2 o 3 átomos. De manera similar, un grupo que tiene de 1 a 5 átomos se refiere a grupos que tienen 1, 2, 3, 4 o 5 átomos, y así sucesivamente.

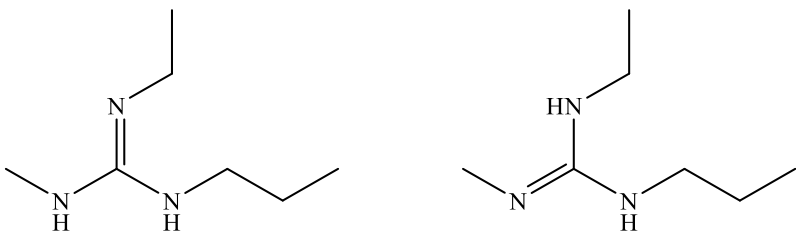
[59] Como comprenderá un experto en la materia, el «peso molecular» (también conocido como «masa molar relativa») es una cantidad adimensional, pero se convierte en masa molar multiplicándola por 1 g/mol o por 1 Da; por ejemplo, un compuesto con un peso molecular medio ponderado de 5000 tiene una masa molar media ponderada de 5000 g/mol y una masa molar media ponderada de 5000 Da.

[60] Los expertos en la materia comprenderán que los compuestos de la presente tecnología pueden presentar los fenómenos de tautomería, isomería conformacional, isomería geométrica y/o estereoisomería. Dado que los esquemas de fórmulas incluidos en la descripción y las reivindicaciones solo pueden representar una de las posibles formas tautoméricas, isoméricas conformacionales, estereoquímicas o geométricas, debe entenderse que la presente tecnología abarca cualquier forma tautomérica, isomérica conformacional, estereoquímica y/o isomérica geométrica de los compuestos que tengan una o más de las utilidades aquí descritas, así como mezclas de estas diversas formas.

[61] El término «tautómeros» se refiere a formas isoméricas de un compuesto que se encuentran en equilibrio entre sí. La presencia y las concentraciones de las formas isoméricas dependerán del entorno en el que se encuentre el compuesto y pueden variar en función de, por ejemplo, si el compuesto es un sólido o se encuentra en una solución orgánica o acuosa. Por ejemplo, en solución acuosa, las quinazolinonas pueden presentar las siguientes formas isoméricas, que se denominan tautómeros entre sí:



[62] Como otro ejemplo, las guanidinas pueden presentar las siguientes formas isoméricas en una solución orgánica protica, también denominadas tautómeros entre sí:



[63] Debido a las limitaciones de la representación de compuestos mediante fórmulas estructurales, debe entenderse que todas las fórmulas químicas de los compuestos descritos en el presente documento representan todas las formas tautoméricas de los compuestos y se encuentran dentro del alcance de la presente tecnología.

[64] Los estereoisómeros de los compuestos (también conocidos como isómeros ópticos) incluyen todas las formas quirales, diastereoméricas y racémicas de una estructura, a menos que se indique expresamente la estereoquímica específica. Por lo tanto, los compuestos utilizados en la presente tecnología incluyen isómeros ópticos enriquecidos o resueltos en cualquiera o todos los átomos asimétricos, tal y como se desprende de las representaciones. Tanto las mezclas racémicas como las diastereoméricas, así como los isómeros ópticos individuales, pueden aislarse o sintetizarse de modo que estén sustancialmente libres de sus parejas enantioméricas o diastereoméricas, y todos estos estereoisómeros se encuentran dentro del alcance de la presente tecnología.

[65] Los compuestos de la presente tecnología pueden existir como solvatos, especialmente hidratos. Los hidratos pueden formarse durante la fabricación de los compuestos o de las composiciones que los contienen, o bien pueden formarse con el tiempo debido a la naturaleza higroscópica de los compuestos. Los compuestos de la presente tecnología también

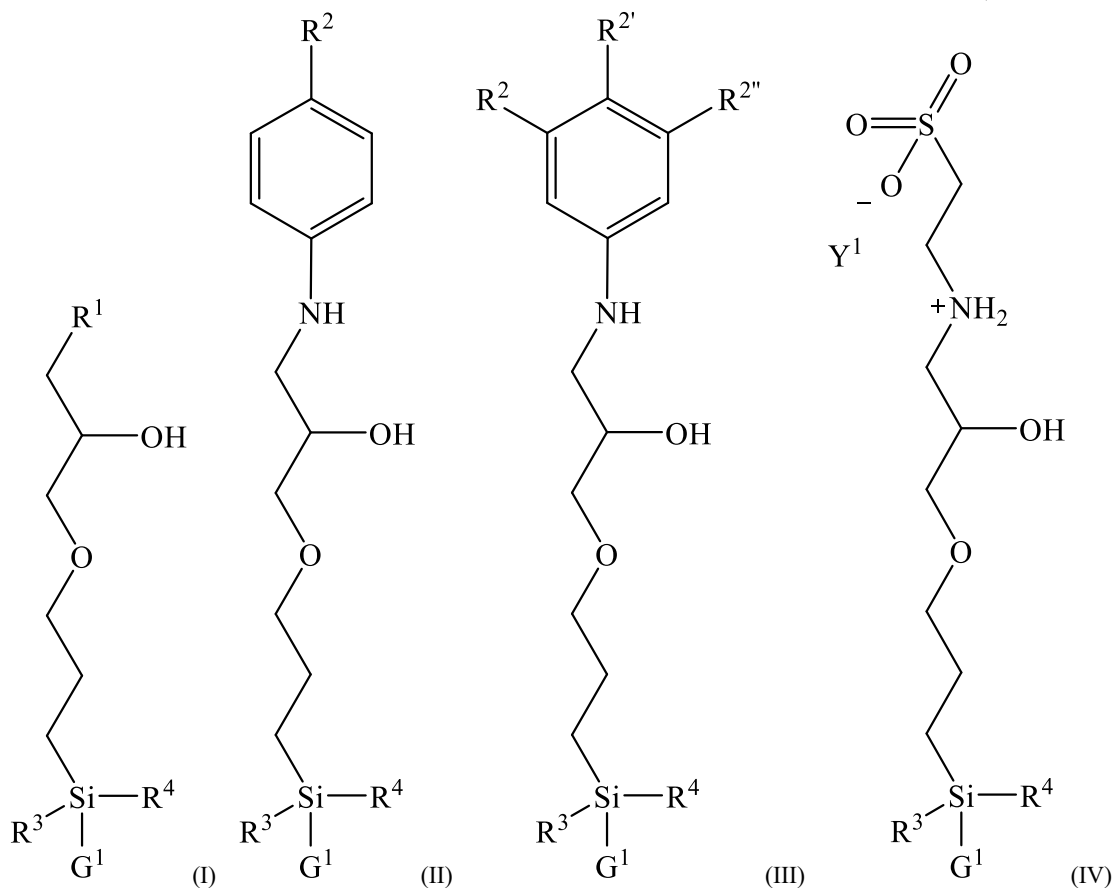
pueden existir como solvatos orgánicos, incluyendo solvatos de DMF, éter y alcohol, entre otros. La identificación y preparación de cualquier solvato concreto está al alcance de un técnico medio en química orgánica sintética.

La presente tecnología

[66] Para que la sílice coloidal se utilice en condiciones extremas (p. ej., soluciones de sales metálicas divalentes, soluciones de sales metálicas trivalentes, amplio rango de pH y/o altas temperaturas) con aplicaciones tales como la recuperación mejorada de petróleo, tratamientos de superficies metálicas y formulaciones de galvanoplastia, la estabilidad coloidal es un requisito más estricto. De hecho, tal y como muestran los ejemplos comparativos aquí descritos, la sílice coloidal funcionalizada disponible antes de la presente divulgación adolece de problemas de estabilidad en tales condiciones extremas.

[67] Además, las partículas de sílice coloidal se han utilizado en formulaciones de recubrimientos o pinturas, tal y como se describe en las patentes estadounidenses n.º 8.436.088, 9.598.557 y 10.487.240. En las formulaciones de pintura, especialmente en sistemas acuosos que contienen partículas de aglutinante de látex, están presentes diversos componentes y los componentes tales como tensioactivos, agentes coalescentes, antiespumantes, espesantes, etc., pueden interactuar de forma indeseable con la sílice coloidal no modificada y afectar a la estabilidad del sistema coloidal.

[68] La presente tecnología aborda las deficiencias mencionadas anteriormente —incluidas las relacionadas con la recuperación mejorada de petróleo, los tratamientos de superficies metálicas (p. ej., tratamientos anticorrosivos de superficies metálicas), la galvanoplastia y los recubrimientos— y, además, proporciona ventajas adicionales. Así, en un aspecto, la presente tecnología proporciona una composición que incluye agua y una sílice coloidal funcionalizada. La sílice coloidal funcionalizada incluye partículas de sílice (donde cada partícula de sílice incluye una superficie) y una unidad estructural según la Fórmula I, una unidad estructural según la Fórmula II, una unidad estructural según la Fórmula III o una unidad estructural según la Fórmula IV,



en la que

R¹ es -S-(CH₂)_nR² o -NH-NH-C(O)-(CH₂)_m-C(O)NH-NH₂, donde *n* es 1, 2, 3, 4, 5 o 6 y
m es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8;

R² es, de forma independiente en cada aparición, -SO₃Y¹, -SO₃H, -SO₃⁻, -CO₂Y², -CO₂H o -CO₂⁻;

R^{2'} y R^{2''} son, cada uno de forma independiente, H, -SO₃Y¹, -SO₃H, -SO₃⁻, -CO₂Y², -CO₂H o -CO₂⁻;

R³ es hidroxilo, alcoxi, ariloxi o G²;

R⁴ es un grupo hidroxilo, alcoxi, ariloxi o G³;

G¹, G² y G³ son, cada uno de forma independiente, un átomo de oxígeno de la superficie de la partícula de sílice, donde G¹, G² y G³ no son el mismo átomo de oxígeno;

Y¹ es, de forma independiente en cada aparición, un catión; y

Y² es, de forma independiente en cada aparición, un catión.

[69] La composición puede tener un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 11 o un pH de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 11. La composición puede tener un pH de aproximadamente 11 o inferior; por lo tanto, la composición aquí descrita puede tener un pH de aproximadamente 3,5, aproximadamente 4,0, aproximadamente 4,5, aproximadamente 5,0, aproximadamente 5,5, aproximadamente 6,0, aproximadamente 6,5, aproximadamente 7,0, aproximadamente 7,5, aproximadamente 8,0, aproximadamente 8,5, aproximadamente 9,0, aproximadamente 9,5, aproximadamente 10,0, aproximadamente 10,5, aproximadamente 11,0, o cualquier rango que incluya y/o se encuentre entre dos de estos valores.

[70] En cualquier realización en la que la composición incluya un pH de aproximadamente 3,5 a 11, la sílice coloidal funcionalizada puede presentar un potencial zeta negativo. El potencial zeta negativo de cualquiera de estas realizaciones aquí descritas puede ser de aproximadamente -1 milivoltio («mV»), aproximadamente -2 mV, aproximadamente -3 mV, aproximadamente -4 mV, aproximadamente -5 mV, aproximadamente -6 mV, aproximadamente -7 mV, aproximadamente -8 mV, aproximadamente -9 mV, aproximadamente -10 mV, aproximadamente -15 mV, aproximadamente -20 mV, aproximadamente -25 mV, aproximadamente -30 mV, aproximadamente -35 mV, aproximadamente -40 mV, aproximadamente -45 mV, aproximadamente -50 mV, aproximadamente -55 mV, aproximadamente -60 mV, aproximadamente -65 mV, aproximadamente -70 mV, o cualquier rango que incluya y/o se encuentre entre dos de estos valores cualesquiera. En cualquier realización en la que la composición incluya un pH de aproximadamente 3,5 a 11, la sílice coloidal funcionalizada puede incluir un potencial zeta de aproximadamente -50 mV a aproximadamente -60 mV.

[71] En cualquier realización en la que la composición incluya un pH de aproximadamente 11 o inferior, la composición puede incluir una relación molar de cualquiera de las unidades estructurales según las Fórmulas I-IV con respecto a cualquier otra de las unidades estructurales según las Fórmulas I-IV (es decir, [moles de unidades estructurales según una fórmula] / [moles de unidades estructurales según otra fórmula]) de aproximadamente 1:1 o superior. Por lo tanto, en cualquier realización en la que la composición tenga un pH de aproximadamente 11 o inferior, la composición puede incluir una relación molar de cualquiera de las unidades estructurales según una de las Fórmulas I-IV con respecto a las unidades estructurales según cualquiera de las demás unidades estructurales según las Fórmulas I-IV de aproximadamente 1:1, aproximadamente 2:1, aproximadamente 3:1, aproximadamente 4:1, aproximadamente 5:1, aproximadamente 6:1, aproximadamente 7:1, aproximadamente 8:1, aproximadamente 9:1, aproximadamente 10:1, aproximadamente 20:1, aproximadamente 30:1, aproximadamente 40:1, aproximadamente 50:1, aproximadamente 100:1, aproximadamente 1000:1, un intervalo mayor que cualquiera de estos valores, o cualquier intervalo que incluya y/o se encuentre entre dos de estos valores.

[72] En cualquier realización de la presente, las partículas de sílice pueden tener un diámetro mediano, determinado mediante dispersión dinámica de luz o análisis en centrifuga de disco, de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 100 nm (D50 en base al volumen). Por lo tanto, el diámetro mediano de las partículas de sílice, determinado mediante dispersión dinámica de luz, puede ser de aproximadamente 1 nm, aproximadamente 5 nm, aproximadamente 10 nm, aproximadamente 15 nm, aproximadamente 20 nm, aproximadamente 25 nm, aproximadamente 30 nm, aproximadamente 35 nm, aproximadamente 40 nm, aproximadamente 45 nm, aproximadamente 50 nm, aproximadamente 55 nm, aproximadamente 60 nm, aproximadamente 65 nm, aproximadamente 70 nm, aproximadamente 75 nm, aproximadamente 80 nm, aproximadamente 85 nm, aproximadamente 90 nm, aproximadamente 95 nm, aproximadamente 100 nm, o cualquier rango que incluya y/o se encuentre entre dos de estos valores.

[73] En cualquier realización de la presente, las partículas de sílice pueden tener un área superficial de Sears de aproximadamente 25 m²/g a aproximadamente 1200 m²/g. Véase Sears, «Determination of Specific Area of Colloidal

Silica by Titration with Sodium Hydroxide» *Analytical Chemistry* **1956**, 28(12), 1981-1983 <https://doi.org/10.1021/ac60120a048>. Por lo tanto, las partículas de sílice de cualquier realización aquí descrita pueden tener un área superficial de Sears de aproximadamente 25 m²/g, 26 m²/g, 27 m²/g, 28 m²/g, 29 m²/g, 30 m²/g, 35 m²/g, 40 m²/g, 45 m²/g, 50 m²/g, 55 m²/g, 60 m²/g, 70 m²/g, 80 m²/g, 90 m²/g, 100 m²/g, 150 m²/g, 200 m²/g, 250 m²/g, 300 m²/g, 350 m²/g, 400 m²/g, 450 m²/g, 500 m²/g, 550 m²/g, 600 m²/g, 650 m²/g, 700 m²/g, 750 m²/g, 800 m²/g, 850 m²/g, 900 m²/g, 950 m²/g, 1,000 m²/g, 1,100 m²/g, 1,200 m²/g, o cualquier rango que incluya y/o se encuentre entre dos de estos valores.

[74] La composición de cualquier realización aquí descrita puede incluir un número de unidades estructurales según la Fórmula I, unidades estructurales según la Fórmula II, unidades estructurales según la Fórmula III y/o unidades estructurales según la Fórmula IV por nm² de superficie de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,5. En consecuencia, la composición de cualquier realización aquí descrita puede incluir un número de unidades estructurales según la Fórmula I, unidades estructurales según la Fórmula II, unidades estructurales según la Fórmula III y/o unidades estructurales según la Fórmula IV por nm² de superficie de aproximadamente 0,8, aproximadamente 0,9, aproximadamente 1,0, aproximadamente 1,1, aproximadamente 1,2, aproximadamente 1,3, aproximadamente 1,4, aproximadamente 1,5, aproximadamente 1,6, aproximadamente 1,7, aproximadamente 1,8, aproximadamente 1,9, aproximadamente 2,0, aproximadamente 2,1, aproximadamente 2,2, aproximadamente 2,3, aproximadamente 2,4, aproximadamente 2,5, aproximadamente 2,6, aproximadamente 2,7, aproximadamente 2,8, aproximadamente 2,9, aproximadamente 3,0, aproximadamente 3,1, aproximadamente 3,2, aproximadamente 3,3, aproximadamente 3,4, aproximadamente 3,5, o cualquier intervalo que incluya y/o se encuentre entre dos de estos valores cualesquiera.

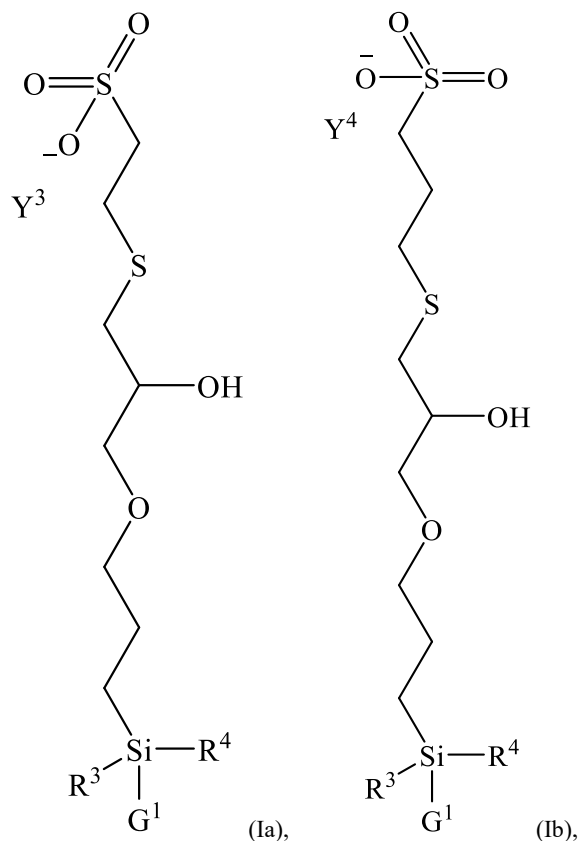
[75] La composición de cualquier realización aquí descrita puede incluir una composición en porcentaje en masa de carbono, determinada mediante análisis elemental, de aproximadamente el 1 %, el 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 %, 10 %, o cualquier intervalo que incluya y/o se encuentre entre dos de estos valores.

[76] La composición de cualquier realización que incluya unidades estructurales con azufre puede incluir una composición porcentual de azufre, determinada mediante análisis elemental, de aproximadamente 0,1 %, 0,2 %, 0,3 %, 0,4 %, 0,5 %, 0,6 %, 0,7 %, 0,8 %, 0,9 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 %, 10 %, o cualquier intervalo que incluya y/o se encuentre entre dos de estos valores.

[77] La composición de cualquier realización que incluya unidades estructurales con nitrógeno puede incluir una composición porcentual de nitrógeno, determinada mediante análisis elemental, de aproximadamente 0,1 %, 0,2 %, 0,3 %, 0,4 %, 0,5 %, 0,6 %, 0,7 %, 0,8 %, 0,9 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 %, 10 %, o cualquier intervalo que incluya y/o se encuentre entre dos de estos valores cualesquiera.

[78] En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que la composición incluya una unidad estructural según la Fórmula I y R¹ sea -(CH₂)₂SO₃Na y/o R¹ sea -(CH₂)₃SO₃Na. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que la composición incluya una unidad estructural según la Fórmula I y R¹ sea -NH-NH-C(O)-(CH₂)₄-C(O)NH-

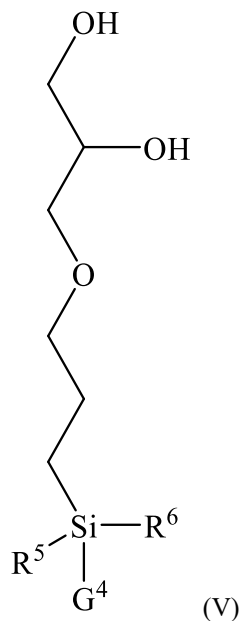
NH₂. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que la composición incluya una unidad estructural según la Fórmula II y R² sea -SO₃Na. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que la composición incluya una unidad estructural según la Fórmula III, donde R² es -SO₃Na y R^{2'} y R^{2''} son, cada uno de forma independiente, H. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que la composición incluya una unidad estructural según la Fórmula III, donde R² es -CO₂H, R^{2'} es H y R^{2''} es -CO₂H. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que la composición incluya una unidad estructural según la Fórmula III, donde R² es -CO₂H, R^{2'} es -CO₂H y R^{2''} es H. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que la composición incluya una unidad estructural según la Fórmula III, donde R² es -CO₂H, R^{2'} es -CO₂H y R^{2''} es -CO₂H. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que la composición incluya una unidad estructural según la Fórmula IV. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que R³ sea hidroxilo, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi o G². En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que R⁴ sea hidroxilo, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi o G³. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que R³ sea G². En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que R⁴ sea un grupo hidroxilo. En cualquier realización de la presente, las partículas de sílice pueden incluir al menos una unidad estructural según la Fórmula Ia o Ib



donde Y3 y Y4 son, de forma independiente en cada aparición, un catión.

[79] En cualquier realización de la presente, Y^1 , Y^2 , Y^3 y Y^4 pueden ser, de forma independiente en cada aparición, por ejemplo, NH_4^+ , Na^+ , Li^+ , K^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} o Zn^{2+} .

[80] En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que las partículas de sílice incluyan además al menos una unidad estructural según la Fórmula V



en la que

R^5 es un grupo hidroxilo, alcoxi, ariloxi o G^5 ;

R^6 es un grupo hidroxilo, alcoxi, ariloxi o G^6 ;

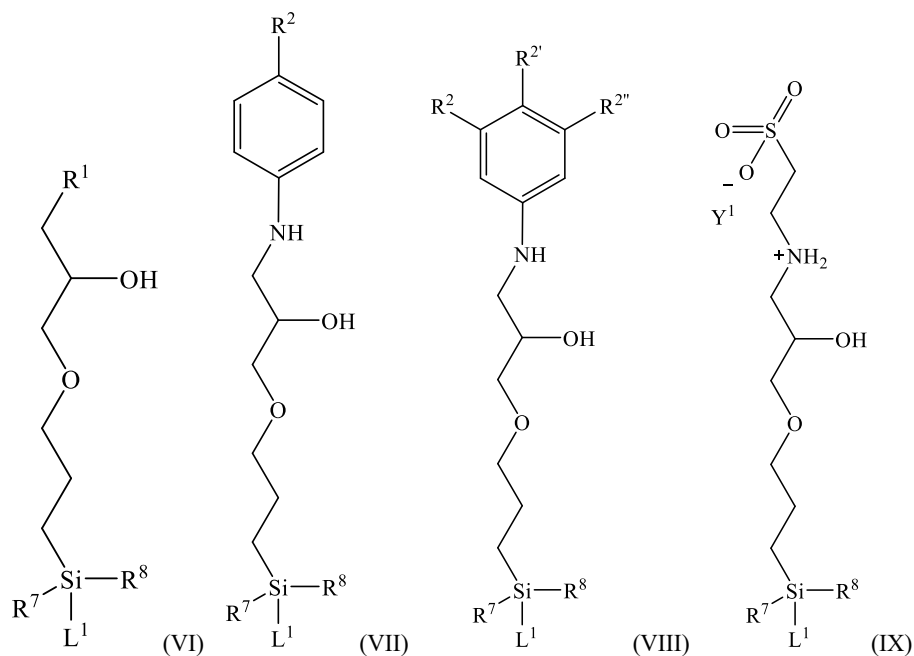
G^4 , G^5 y G^6 son, cada uno de forma independiente, un átomo de oxígeno de la superficie de la partícula de sílice, donde G^4 , G^5 , y G^6 no son el mismo átomo de oxígeno.

[81] En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que R^4 sea un grupo hidroxilo, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi o G^5 . En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que R^5 sea un grupo hidroxilo, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi o G^6 .

[82] La composición de cualquier realización aquí descrita puede incluir entre aproximadamente un 0,1 % en peso y aproximadamente un 50 % en peso de la sílice coloidal funcionalizada. Por lo tanto, en cualquier realización de la presente, la composición puede incluir la sílice coloidal funcionalizada en una cantidad de aproximadamente 0,1 % en peso, 0,2 % en peso, 0,3 % en peso, 0,4 % en peso, 0,5 % en peso, 0,6 % en peso, 0,7 % en peso, 0,8 % en peso, 0,9 % en peso, 1 % en peso, 2 % en peso, 3 % en peso, 4 % en peso, 5 % en peso, 6 % en peso, el 7 % en peso, el 8 % en peso, el 9 % en peso, el 10 % en peso, el 15 % en peso, el 20 % en peso, el 25 % en peso, el 30 % en peso, el 35 % en peso, el 40 % en peso, el 45 % en peso, el 50 % en peso, o cualquier intervalo que incluya y/o se encuentre entre dos de estos valores cualesquiera. Por ejemplo, en cualquier realización de la presente, la composición puede incluir la sílice coloidal funcionalizada en una cantidad de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso, aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso, aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso, o aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso.

[83] La composición de cualquier realización aquí descrita puede ser estable al envejecimiento durante 24 horas o más a una temperatura de 80 °C cuando la composición comprende una solución salina con una fuerza iónica de 0,5 a 3,0. La solución salina de cualquier realización aquí descrita puede incluir NaCl, CaCl₂, MgSO₄ o una combinación de dos o más de estos. En cualquier realización de la presente, la fuerza iónica puede ser 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 o cualquier rango que incluya y/o se encuentre entre dos de estos valores. Cuando la composición comprende una solución salina con una fuerza iónica de 0,5 a 3,0, en cualquiera de dichas realizaciones la composición puede tener un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 11 o de aproximadamente 11 o menos; incluyendo aproximadamente 3,5, aproximadamente 4,0, aproximadamente 4,5, aproximadamente 5,0, aproximadamente 5,5, aproximadamente 6,0, aproximadamente 6,5, aproximadamente 7,0, aproximadamente 7,5, aproximadamente 8,0, aproximadamente 8,5, aproximadamente 9,0, aproximadamente 9,5, aproximadamente 10,0, aproximadamente 10,5, aproximadamente 11,0, o cualquier rango que incluya y/o se encuentre entre dos de estos valores cualesquiera.

[84] En otro aspecto, la presente tecnología proporciona un método para fabricar sílice coloidal funcionalizada (por ejemplo, un método para fabricar una composición de cualquier realización aquí descrita). El método incluye poner en contacto una sílice coloidal con un silano de acuerdo con al menos una unidad estructural según la Fórmula VI, al menos una unidad estructural según la Fórmula VII, al menos una unidad estructural según la Fórmula VIII o al menos una unidad estructural según la Fórmula IX para obtener la sílice coloidal funcionalizada



donde

R¹ es -S-(CH₂)_nR² o -NH-NH-C(O)-(CH₂)_m-C(O)NH-NH₂, donde *n* es 1, 2, 3, 4, 5 o 6 y

m es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8;

R² es, de forma independiente en cada aparición, -SO₃Y¹, -SO₃H, -SO₃⁻, -CO₂Y², -CO₂H o -CO₂⁻;

R^{2'} y R^{2''} son, cada uno de forma independiente, H, -SO₃Y¹, -SO₃H, -SO₃⁻, -CO₂Y², -CO₂H o -CO₂⁻;

R⁷ es un grupo hidroxilo, alcoxi o ariloxi;

R⁸ es un grupo hidroxilo, alcoxi o ariloxi;

L¹ es un grupo alcoxi o ariloxi;

Y¹ es, de forma independiente en cada aparición, un catión; y

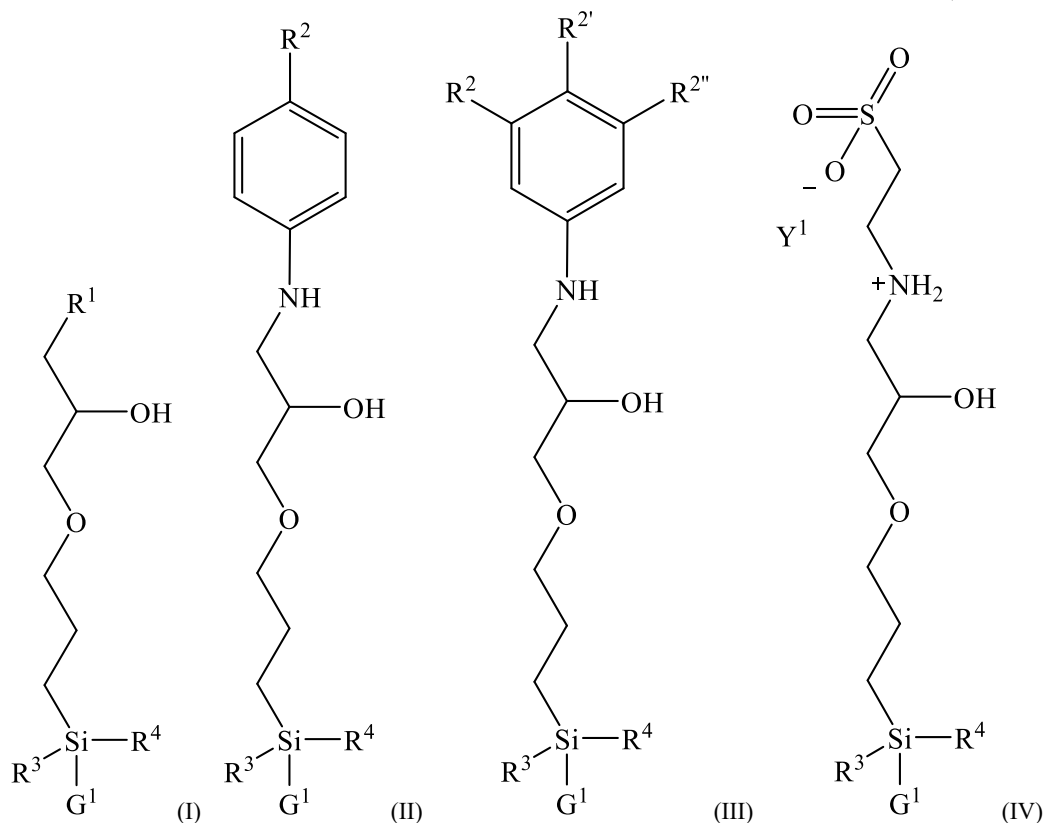
Y² es, de forma independiente en cada aparición, un catión.

[85] La sílice coloidal puede ser una sílice coloidal acuosa.

[86] En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que R⁷, R⁸ y L¹ sean, cada uno de forma independiente, un grupo alcoxi o ariloxi. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que R⁷ sea un grupo hidroxilo, metoxi, etoxi, propoxi o fenoxi. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que R⁸ sea un grupo hidroxilo, metoxi, etoxi, propoxi o fenoxi. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que L¹ sea metoxi, etoxi, propoxi o fenoxi.

[87] En cualquier realización del método de la presente, puede darse el caso de que el método incluya una unidad estructural según la Fórmula VI y R¹ es -(CH₂)₂SO₃Na y/o R¹ sea -(CH₂)₃SO₃Na. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que el método incluya una unidad estructural según la Fórmula I y R¹ sea -NH-NH-C(O)-(CH₂)₄-C(O)NH-NH₂. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que el método incluya una unidad estructural según la Fórmula VII y R² sea -SO₃Na. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que el método incluya una unidad estructural según la Fórmula VIII, donde R² es -SO₃Na y R² y R^{2''} son, cada uno de forma independiente, H. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que la composición incluya una unidad estructural según la Fórmula VIII, donde R² es -CO₂H, R^{2'} es H y R^{2''} es -CO₂H. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que la composición incluya una unidad estructural según la Fórmula VIII, donde R² es -CO₂H, R^{2'} es -CO₂H y R^{2''} es H. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que la composición incluya una unidad estructural según la Fórmula VIII, donde R² es -CO₂H, R^{2'} es -CO₂H y R^{2''} es -CO₂H. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que el método incluya una unidad estructural según la Fórmula IX.

[88] En cualquier realización del método aquí descrita, la sílice coloidal funcionalizada del método puede incluir una superficie, así como una unidad estructural según la Fórmula I, una unidad estructural según la Fórmula II, una unidad estructural según la Fórmula III y/o una unidad estructural según la Fórmula IV,



donde

R¹ es -S-(CH₂)_nR² o -NH-NH-C(O)-(CH₂)_m-C(O)NH-NH₂, donde *n* es 1, 2, 3, 4, 5 o 6 y

m es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8;

R² es, de forma independiente en cada aparición, -SO₃Y¹, -SO₃H, -SO₃⁻, -CO₂Y², -CO₂H o -CO₂⁻;

R^{2'} y R^{2''} son, cada uno de forma independiente, H, -SO₃Y¹, -SO₃H, -SO₃⁻, -CO₂Y², -CO₂H o -CO₂⁻;

R³ es un grupo hidroxilo, alcoxi, ariloxi o G²;

R⁴ es un grupo hidroxilo, alcoxi, ariloxi o G³;

G¹, G² y G³ son, cada uno de forma independiente, un átomo de oxígeno de la superficie de la partícula de sílice,

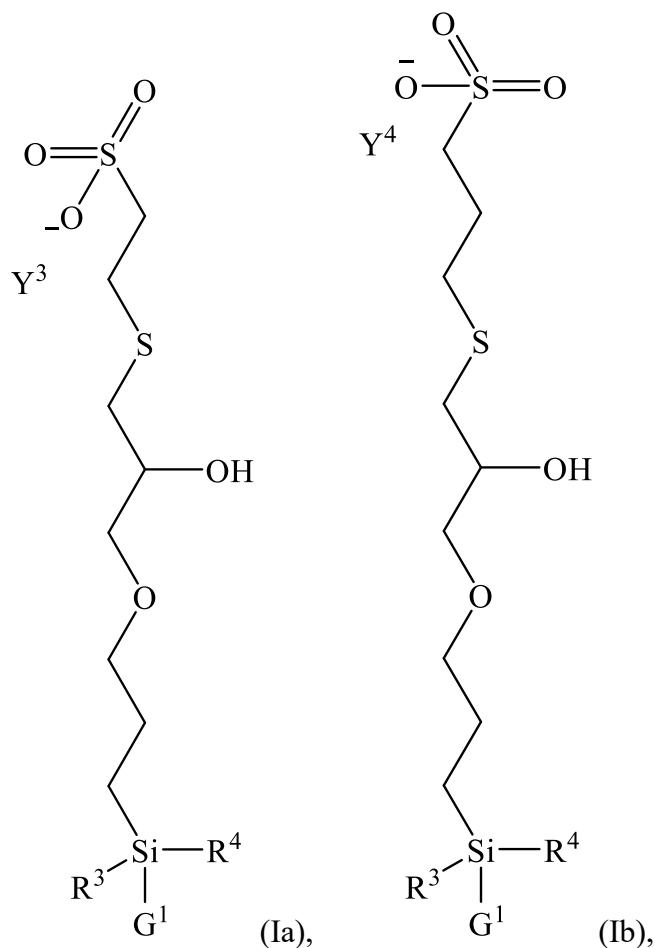
donde G¹, G² y G³ no son el mismo átomo de oxígeno;

Y¹ es, de forma independiente en cada aparición, un catión; y

Y² es, de forma independiente en cada aparición, un catión.

En cualquier realización del método aquí descrita, puede darse el caso de que el método incluya una unidad estructural según la Fórmula VI y R¹ sea -(CH₂)₂SO₃Na y/o R¹ sea -(CH₂)₃SO₃Na. En cualquier realización aquí descrita, puede darse el caso de que el método incluya una unidad estructural según la Fórmula I y R¹ sea -NH-NH-C(O)-(CH₂)₄-C(O)NH-NH₂. En cualquier realización aquí descrita, puede darse el caso de que el método incluya una unidad estructural según la Fórmula II y R² sea -SO₃Na. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que el método incluya una unidad estructural según la Fórmula III, donde R² es -SO₃Na y R^{2'} y R^{2''} son, cada uno de forma independiente, H. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que la composición incluya una unidad estructural según la Fórmula III, donde R² es -CO₂H, R^{2'} es H y R^{2''} es -CO₂H. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que la

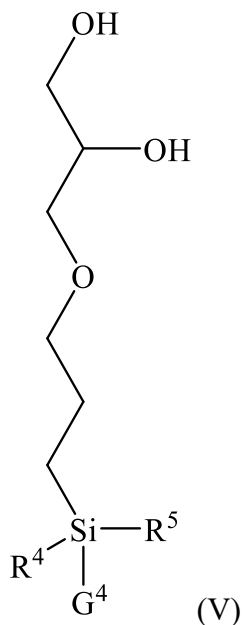
composición incluya una unidad estructural según la Fórmula III, donde R^2 es $-\text{CO}_2\text{H}$, $R^{2'}$ es $-\text{CO}_2\text{H}$ y $R^{2''}$ es H. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que la composición incluya una unidad estructural según la Fórmula III, donde R^2 es $-\text{CO}_2\text{H}$, $R^{2'}$ es $-\text{CO}_2\text{H}$ y $R^{2''}$ es $-\text{CO}_2\text{H}$. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que el método incluya una unidad estructural según la Fórmula IV. En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que R^3 sea hidroxilo, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi o G^2 . En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que R^4 sea hidroxilo, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi o G^3 . En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que R^3 sea G^2 . En cualquier realización de la presente, puede darse el caso de que R^4 sea un grupo hidroxilo. En cualquier realización del método de la presente, la sílice coloidal funcionalizada puede incluir al menos una unidad estructural según la Fórmula Ia o Ib



donde Y^3 y Y^4 son, de forma independiente en cada aparición, un catión.

[89] En cualquier realización del método aquí descrita Y^1 , Y^2 , Y^3 y Y^4 pueden ser, de forma independiente en cada aparición, por ejemplo, NH_4^+ , Na^+ , Li^+ , K^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} o Zn^{2+} .

[90] En cualquier realización del método aquí descrita, puede darse el caso de que la sílice coloidal funcionalizada incluya además al menos una unidad estructural según la Fórmula V



donde

R^4 es un grupo hidroxilo, alcoxi, ariloxi o G^5

R^5 es un grupo hidroxilo, alcoxi, ariloxi o G^6

G^4 , G^5 y G^6 son, cada uno de forma independiente, un átomo de oxígeno de la superficie de la partícula de sílice, donde G^4 , G^5 y G^6 no son el mismo átomo de oxígeno;

[91] En cualquier realización del método aquí descrita, puede darse el caso de que R^4 sea un grupo hidroxilo, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi o G^5 . En cualquier realización del método aquí descrita, puede darse el caso de que R^5 sea un grupo hidroxilo, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi o G^6 .

[92] El método de cualquier realización aquí descrita puede incluir poner en contacto la sílice coloidal con el silano en un medio, donde el medio incluye agua y/o un solvente orgánico polar (p. ej., un solvente orgánico polar miscible con agua). En cualquier realización en la que el medio incluya un solvente orgánico polar, el solvente orgánico polar puede incluir metanol, etanol, propanol, etilenglicol, acetona, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, dimetilformamida, N-metilpirrolidona o una combinación de dos o más de estos.

[93] El método de cualquier realización aquí descrita puede incluir poner en contacto aproximadamente de 1,5 a aproximadamente 3,0 moléculas de silano por 1 nm² de área superficial de sílice coloidal. En consecuencia, en cualquier realización aquí descrita, el método puede incluir poner en contacto una cantidad de moléculas de silano por 1 nm² de área superficial de sílice coloidal de aproximadamente 1,5, aproximadamente 1,6, aproximadamente 1,7, aproximadamente 1,8, aproximadamente 1,9, aproximadamente 2,0, aproximadamente 2,1, aproximadamente 2,2, aproximadamente 2,3, aproximadamente 2,4, aproximadamente 2,5, aproximadamente 2,6, aproximadamente 2,7, aproximadamente 2,8, aproximadamente 2,9, aproximadamente 3,0, o cualquier intervalo que incluya y/o se encuentre entre dos de estos valores.

[94] El método de cualquier realización aquí descrita puede proporcionar una composición que comprende agua y la sílice coloidal funcionalizada (p. ej., de cualquier realización del aspecto de la composición de la presente tecnología). En dichas realizaciones, la composición puede ser estable al envejecimiento durante 24 horas o más a una temperatura de 80 °C cuando la composición comprende una solución salina con una fuerza iónica de 0,5 a 3,0. La solución salina de cualquier realización aquí descrita puede incluir NaCl, CaCl₂, MgSO₄ o una combinación de dos o más de estos. En cualquier realización aquí descrita, la fuerza iónica puede ser 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 o cualquier rango que incluya y/o se encuentre entre dos de estos valores. Cuando la composición comprende una solución salina con una fuerza iónica de 0,5 a 3,0, en cualquiera de dichas realizaciones la composición puede tener un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 11 o de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 11; incluyendo aproximadamente 3,5, aproximadamente 4,0, aproximadamente 4,5, aproximadamente 5,0, aproximadamente 5,5, aproximadamente 6,0, aproximadamente 6,5, aproximadamente 7,0, aproximadamente 7,5, aproximadamente 8,0, aproximadamente 8,5, aproximadamente 9,0, aproximadamente 9,5, aproximadamente 10,0, aproximadamente 10,5, aproximadamente 11,0, o cualquier rango que incluya y/o se encuentre entre dos de estos valores cualesquiera.

[95] El método de cualquier realización aquí descrita puede incluir poner en contacto una sílice coloidal con un silano según la Fórmula V para obtener una mezcla inicial, siendo la mezcla inicial la que incluye la sílice coloidal funcionalizada, así como silano sin reaccionar, un silano no unido a la sílice coloidal, una impureza o una combinación de dos o más de estos; y purificar la sílice coloidal funcionalizada mediante ultrafiltración de la mezcla inicial para separar la sílice coloidal funcionalizada del silano sin reaccionar, el silano no unido a la sílice coloidal, la impureza o una combinación de dos o más de estos.

[96] En un aspecto adicional, la presente tecnología proporciona una sílice funcionalizada preparada según un método de cualquier realización descrita en el presente documento.

[97] La presente tecnología, descrita así de manera general, se entenderá con mayor facilidad por referencia a los siguientes ejemplos, que se proporcionan a modo ilustrativo y no pretenden ser una limitación de la presente tecnología.

EJEMPLOS

[98] En estos ejemplos se utilizaron grados de sílice coloidal LUDOX disponibles comercialmente. Estos productos fueron suministrados por W.R. Grace & Co. También pueden utilizarse productos similares, tales como Levasil, disponible de Nouryon, AMSol, disponible de Applied Material Solutions, Köstrosol1540 de CWK Chemiewerk Bad Köstritz GmbH, Nalco 1140 de Nalco Water, Snowtex de Nissan Chemical, etc.

[99] Todos los productos químicos utilizados en estos ejemplos procedían de proveedores habituales, tales como SigmaAldrich, Fisher Scientific, TCI America y Gelest, Inc. Estos productos químicos fueron adquiridos y utilizados sin purificación adicional.

[100] Para calcular los niveles de tratamiento con silano para las partículas de sílice coloidal, se utilizó un área superficial de 345 m²/g para el grado de 7 nm de sílice coloidal (p. ej., LUDOX SM), 220 m²/g de área superficial para el grado de 12 nm de sílice coloidal (p. ej., LUDOX HS-40, LUDOX AM o LUDOX CL), 140 m²/g de área superficial para el grado de 22 nm de sílice coloidal (p. ej., LUDOX TM-40), y 75 m²/g de área superficial para el grado de 40 nm (p. ej., LUDOX PW-50 (X), un grado de sílice coloidal con partículas de sílice polidispersas de diferentes tamaños). El nivel de tratamiento (NT) se define como el número de moléculas (NM) por nanómetro cuadrado de área superficial de la partícula sólida, es decir, NM/nm².

[101] Los procedimientos para purificar la sílice coloidal funcionalizada incluyeron el uso de membranas de fibra hueca Spectrum MidiKros (p. ej., D02-E050-10-S mPES/50 kD de umbral de corte por peso molecular (UCPM) con un área superficial de 75 cm²) (también pueden utilizarse otros tipos de membranas con un umbral de corte por peso molecular adecuado). Las muestras de sílice coloidal se hicieron pasar a través de las membranas mediante tubería Tygon con una bomba peristáltica bajo una presión inferior a 25 psi. Los permeados, que contenían impurezas tales como sales y moléculas orgánicas libres no unidas, fueron recolectados y se midió el volumen total. El contenido típico en sólidos de la sílice coloidal se encontraba entre el 5 y el 25 %, y se añadió agua desionizada (DI) fresca para compensar el volumen perdido en los permeados. Típicamente, se acumularon entre 5 y 10 volúmenes de permeados con respecto al volumen total inicial de las muestras coloidales antes de completar el proceso de ultrafiltración.

[102] El método general para el análisis elemental de las partículas funcionalizadas en cuanto a carbono (C%), hidrógeno (H%), nitrógeno (N%) y azufre (S%) incluyó colocar pequeñas cantidades de las muestras coloidales purificadas en viales de vidrio. Los viales se secaron en un horno a 90 °C durante toda la noche. Los sólidos secos se recolectaron y se sometieron a análisis elemental con un analizador LECO G4 ICARUS Series 2 o PerkinElmer 2400 series.

[103] Se utilizaron métodos de titulación. Para las titulaciones de potencial zeta, se utilizó un AcoustoSizer IIX de Colloid Dynamics acoplado a una unidad de autotitulado para medir los potenciales zeta en función del pH mediante un método electroacústico. Para las mediciones típicas, se prepararon soluciones coloidales con un 5 % de sólidos coloidales

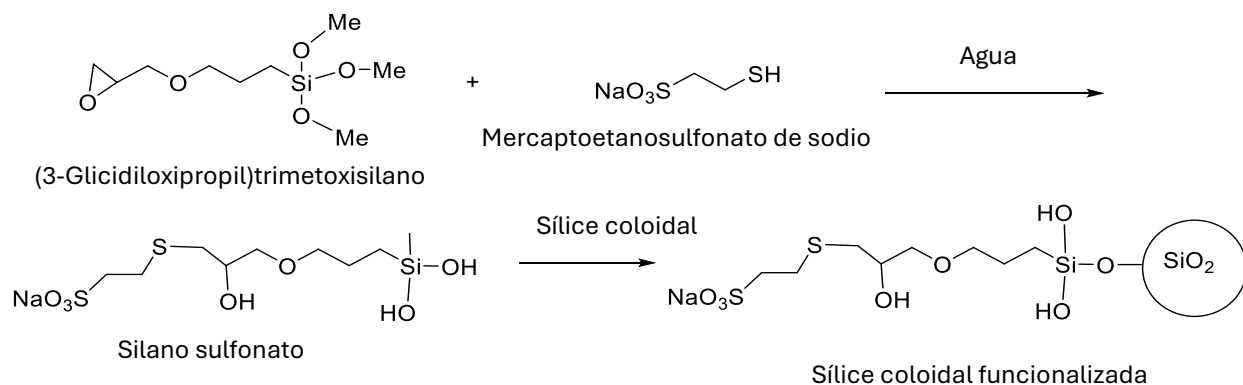
mediante dilución de la muestra original con agua DI. Las titulaciones potenciométricas se realizaron comenzando desde el pH inicial de las soluciones coloidales y se ejecutaron hasta un pH de 9 (para soluciones coloidales con pH inicial inferior a 7) o hasta un pH de 3 (para soluciones coloidales con pH inicial superior a 7), y luego de regreso hasta un pH de 9 o 3, respectivamente. El software utilizó los parámetros del instrumento precargados para SiO₂ (sílice, amorfa típica) y agua. Las titulaciones se realizaron con HCl 0,1 N y NaOH 0,1 N.

[104] Para la medición del tamaño de partícula por dispersión dinámica de luz (DLS), se utilizó un Malvern Zetasizer Nano-S90 con número de modelo ZEN1690. Se prepararon soluciones con un 2 % en peso de sólidos coloidales mediante dilución de las soluciones coloidales originales con agua DI. Una vez diluidas, las soluciones coloidales se filtraron con un filtro de jeringa de 0,45 micras hacia la cubeta de medición. Las mediciones se acumularon durante 60 segundos. Los valores reportados corresponden al D50 en base al volumen.

[105] **Ejemplo 1** (Mercaptoetanosulfonato de sodio sobre LUDOX HS-40 a 2,0 BN/nm² NT)

[106] Se disolvieron 3,61 g de 2-mercaptoetanosulfonato de sodio (pureza del 98 %, disponible de Aldrich) en 30 mL de agua DI. El pH de la solución era de aproximadamente 5,3. A la solución en agitación se añadieron gota a gota 5,20 g de (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (glicidilsilano). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 hora. En un vaso de precipitados de 250 mL, se pesaron 75 g de LUDOX HS-40 (~30 g de SiO₂ seco) y se diluyeron con 30 mL de agua DI. Mientras se agitaba, la solución de silano se añadió lentamente gota a gota a la sílice coloidal, a temperatura ambiente. Una vez añadida, se dejó que la solución se mezclara a temperatura ambiente durante 1 hora. Transcurrida 1 hora, la muestra se calentó a 60-70 °C y se dejó que la solución continuara mezclándose durante 1 hora más a esta temperatura. Tras la reacción, se dejó que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente y la muestra se diafiltró con 6 volúmenes de agua DI. Se tomó una pequeña muestra, se secó a 90 °C durante toda la noche y se llevó a cabo un análisis elemental para determinar el contenido de carbono de la muestra seca.

[107] El siguiente Esquema de Reacción I muestra el esquema de reacción de este ejemplo.

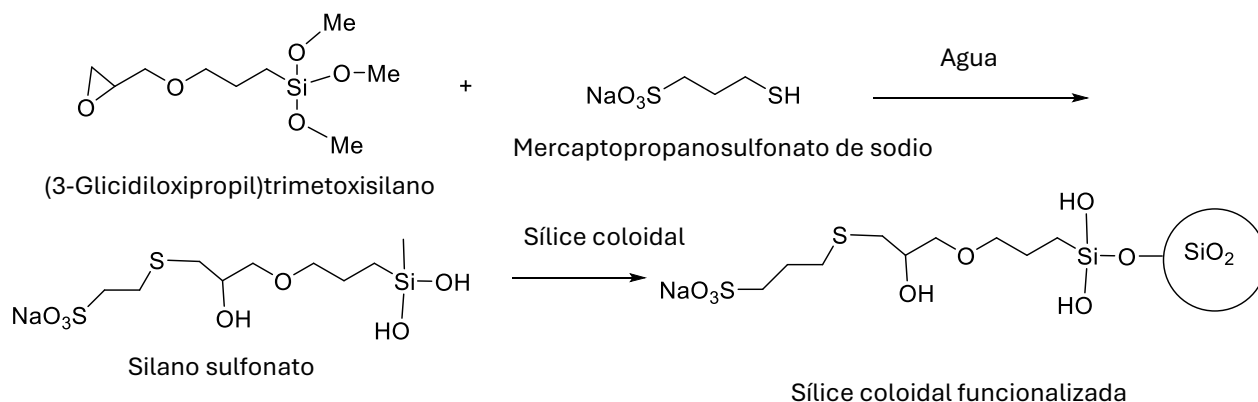


Esquema de Reacción I

[108] **Ejemplo 2** (Mercaptopropanosulfonato de sodio sobre LUDOX HS-40 a 2,0 BN/nm² NT)

[109] Se disolvieron 4,61 g de 3-mercaptopropanosulfonato de sodio (pureza >85 %, disponible de TCI America) en 30 mL de agua DI. El pH de la solución era de aproximadamente 1,7. A la solución en agitación se añadieron gota a gota 5,20 g de (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (glicidilsilano). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 hora. En un vaso de precipitados de 250 mL, se pesaron 75 g de LUDOX HS-40 (~30 g de SiO₂ seco) y se diluyeron con 30 mL de agua DI. Mientras se agitaba, la solución de silano se añadió lentamente gota a gota a la sílice coloidal, a temperatura ambiente. Una vez añadida, se dejó que la solución se mezclara a temperatura ambiente durante 1 hora. Transcurrida 1 hora, la muestra se calentó a 60-70 °C y se dejó que continuara mezclándose durante 1 hora más a esta temperatura. Tras la reacción, se dejó que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente y la muestra se diafiltró con 6 volúmenes de agua DI. Se tomó una pequeña muestra, se secó a 90 °C durante toda la noche y se llevó a cabo un análisis elemental para determinar el contenido de carbono de la muestra seca.

[110] El siguiente Esquema de Reacción II muestra el esquema de reacción de este ejemplo.



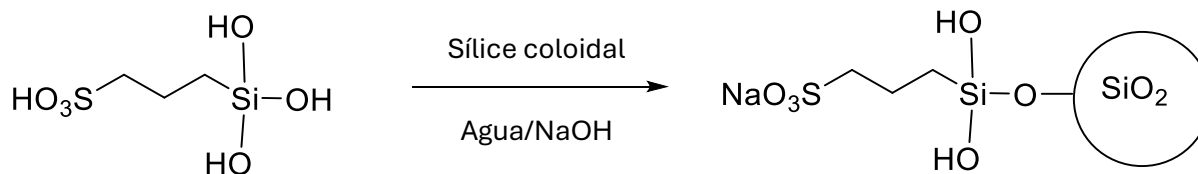
Esquema de Reacción II

[111] **Ejemplo comparativo 1** (Ácido 3-(trihidroxisilil)-1-propanosulfónico comercial sobre LUDOX HS-40 a 2,0 NM/nm² NT)

[112] En un vaso de precipitados de 250 mL se añadieron 75 g de LUDOX HS-40, diluidos con 30 g de agua DI. A la sílice coloidal en agitación se añadieron gota a gota 12,71 g de ácido 3-(trihidroxisilil)-1-propanosulfónico comercial (concentración del 30-35 %, disponible de Gelest, Inc.). Durante la adición, cuando el pH descendió a aproximadamente 6,0, se añadió NaOH 1 M para restaurar el pH a 8,0, y luego se continuó con la adición de la solución de silano. Este proceso se repitió hasta que se añadió todo el silano, y el pH final de la mezcla era de aproximadamente 7,5. Una vez añadida, se dejó que la solución se mezclara a temperatura ambiente durante 1 hora. Transcurrida 1 hora, la muestra se calentó a 60-70 °C y se dejó que continuara mezclándose durante 1 hora más a esta temperatura elevada. Tras la reacción, se dejó que la

mezcla se enfriara a temperatura ambiente y la muestra se diafiltró con 6 volúmenes de agua DI. Se tomó una pequeña muestra, se secó a 90 °C durante toda la noche y se llevó a cabo un análisis elemental para determinar el contenido de carbono de la muestra seca.

[113] El siguiente Esquema de Reacción III muestra el esquema de reacción de este ejemplo comparativo 1.



Esquema de Reacción III

[114] La Tabla 1 muestra los contenidos de carbono y azufre de las muestras secas correspondientes de los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo 1.

Tabla 1

Ejemplo número	Tipo de grupo superficial	C% (en base a muestras secas)	S% (en base a muestras secas)	SO ₃ Na calculado (mmol/g de muestras secas)
Ejemplo 1	Mercaptoetanosulfonato	2,76	1,37 (2 S por molécula)	0,21
Ejemplo 2	Mercaptopropanosulfonato	3,79	1,97 (2 S por molécula)	0,31
Ejemplo Comparativo 1	Propanosulfonato comercial	1,20	0,55 (1 S por molécula)	0,17

[115] Tal y como se muestra, al mismo nivel de tratamiento, las muestras de los Ejemplos 1 y 2 presentaron mayores cantidades de carbono y azufre; sin embargo, el grupo SO₃Na calculado, en base al contenido de azufre, fue relativamente similar en las tres muestras de estos ejemplos.

[116] La FIG. 1 es un gráfico del pH frente al potencial zeta de muestras de sílice coloidal modificadas con uno de los tres grupos sulfonato del Ejemplo 1, el Ejemplo 2 o el Ejemplo Comparativo 1, y HS-40 sin modificar. Tal y como se muestra en la FIG. 1, en comparación con el HS-40 sin modificar, que mostró la ionización típica de los grupos silanol superficiales en función del pH de la solución, las tres muestras coloidales modificadas con sulfonato funcionalizado mostraron un potencial zeta negativo en todo el rango de titulación de pH, con escasa variación en la carga superficial.

[117] **Prueba de estabilidad en sales** de los Ejemplos 1-2, Ejemplo Comparativo y material de partida HS-40

[118] Los sistemas coloidales formados por nanopartículas cargadas, estabilizados por fuerzas de repulsión electrostática, pueden ser sensibles a soluciones salinas de alta fuerza iónica o alta concentración, debido a la reducción significativa de la longitud de Debye en entornos con alto contenido en sales. Por ejemplo, una solución de NaCl en agua a 25 °C y una concentración de 1×10^{-3} M tiene una longitud de Debye de $\lambda_D = 9,6$ nm, lo que corresponde a aproximadamente 40 diámetros de moléculas de agua; mientras que a una concentración de 0,1 M la longitud de Debye es $\lambda_D = 0,96$ nm, equivalente a tan solo cuatro diámetros de moléculas de agua. Smith, Lee y Perkin, «*The electrostatic screening length in concentrated electrolytes increases with concentration.*» J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 12, 2157–2163. Sin estar vinculados a ninguna teoría, los grupos orgánicos superficiales unidos a las partículas coloidales pueden introducir un efecto estérico y contribuir a la tolerancia a las sales de los sistemas coloidales que comprenden las nanopartículas coloidales funcionalizadas. En este caso, se comparó la estabilidad coloidal con funciones seleccionadas de los ejemplos descritos frente al material de partida, así como frente a las muestras de los ejemplos comparativos.

[119] Para estandarizar las concentraciones de sal en la prueba de estabilidad, se utilizó cloruro de sodio a 2 concentraciones diferentes (1 M y 2 M) para la prueba de compatibilidad con sales de estas muestras.

[120] La Tabla 2 enumera los resultados de la prueba de estabilidad en sales. Las pruebas se realizaron a un pH de 7-10 (pH natural de estas muestras) y a un pH de 3, a concentraciones de sílice coloidal del 2 %, y a temperatura elevada. Así, se mezclaron volúmenes iguales de las soluciones salinas de la Tabla 2 ($2 \times$ concentraciones indicadas en la Tabla 2) y muestras coloidales al 4 %, y su estabilidad coloidal se observó visualmente durante 4 horas y 24 horas a 80 °C. La cinética de reacciones químicas de Arrhenius sugiere que las temperaturas más altas aceleran las reacciones, duplicando a menudo la velocidad por cada aumento de 10 grados. Por lo tanto, 24 horas a 80 °C (6×10 grados) equivalen aproximadamente a $24 \times 2^6 = 1536$ horas (o 64 días) a 20 °C (temperatura ambiente). La estabilidad coloidal se define como estable, turbia (menos estable) o gelificada (no estable) tras el envejecimiento a esta temperatura elevada. El término «estable» significa que no se observaron cambios visuales ni físicos en la dispersión coloidal tras el envejecimiento. El término «turbia» significa que la dispersión coloidal adquirió un color más blanquecino y menos transparente, pero sin que se observara sedimentación visible ni aumento de la viscosidad en las muestras. El término «gelificada» significa que la viscosidad de la dispersión coloidal aumentó hasta el punto de que la muestra completa dejó de fluir como un líquido.

Tabla 2

Muestras	Prueba de pH	Concentraciones de sal	80 °C, 24 horas
HS-40	pH Alcalino	0M NaCl	Estable
		1M NaCl	Gelificada
		2M NaCl	Gelificada
	pH 3	0M NaCl	Estable
		1M NaCl	Gelificada
		2M NaCl	Gelificada
Ejemplo 1	pH Alcalino	0M NaCl	Estable
		1M NaCl	Estable

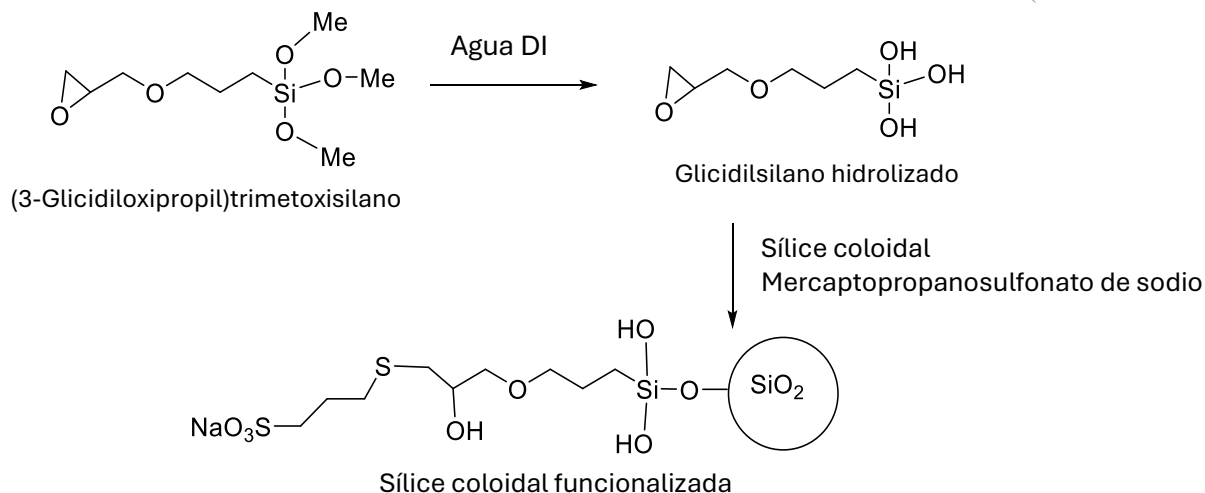
	pH 3	2M NaCl	Estable
		0M NaCl	Estable
		1M NaCl	Estable
		2M NaCl	Estable
Ejemplo 2	pH Alcalino	0M NaCl	Estable
		1M NaCl	Estable
		2M NaCl	Estable
	pH 3	0M NaCl	Estable
		1M NaCl	Estable
		2M NaCl	Estable
Ejemplo Comparativo 1	pH Alcalino	0M NaCl	Estable
		1M NaCl	Turbia
		2M NaCl	Gelificada
	pH 3	0M NaCl	Estable
		1M NaCl	Turbia
		2M NaCl	Gelificada

[121] Tal y como se muestra en la Tabla 2, el ejemplo comparativo mostró una estabilidad mejorada con respecto al HS-40 sin modificar; sin embargo, las muestras del Ejemplo 1 y del Ejemplo 2 mostraron una excelente estabilidad a las dos concentraciones de sal, sin ningún cambio visual tras el envejecimiento por calor.

[122] **Ejemplo 3** (Mercaptopropanosulfonato de sodio sobre LUDOX HS-40 a 1,7 NM/nm² NT, con cambio en el orden de adición)

[123] Se mezclaron 22,10 g de glicidilsilano con 40 mL de agua DI a temperatura ambiente hasta obtener una solución transparente (~3 horas). En un vaso de precipitados de 500 mL, se pesaron 150 g de LUDOX HS-40 (~60 g de SiO₂ seco) y se diluyeron con 50 mL de agua DI. Se disolvieron 18,52 g de 3-mercaptopropanosulfonato de sodio (pureza >85 %, disponible de TCI America) en 50 mL de agua DI y la solución se añadió lentamente a la sílice coloidal en agitación. El pH de la mezcla se mantuvo en aproximadamente 9,5 con una solución de NaOH diluida. A continuación, la mezcla coloidal en agitación se calentó a 55 °C con un baño de agua. A la solución en agitación se añadió gota a gota la solución de glicidilsilano previamente preparada en el transcurso de 1 hora. Tras la adición, la reacción se mantuvo a 55-60 °C durante 1 hora más. Tras la reacción, se dejó que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente y la muestra se diafiltró con 6 volúmenes de agua DI. Se tomó una pequeña muestra, se secó a 90 °C durante toda la noche y se llevó a cabo un análisis elemental para determinar el contenido de carbono de la muestra seca.

[124] El siguiente Esquema de Reacción IV muestra el esquema de reacción de este Ejemplo 3.



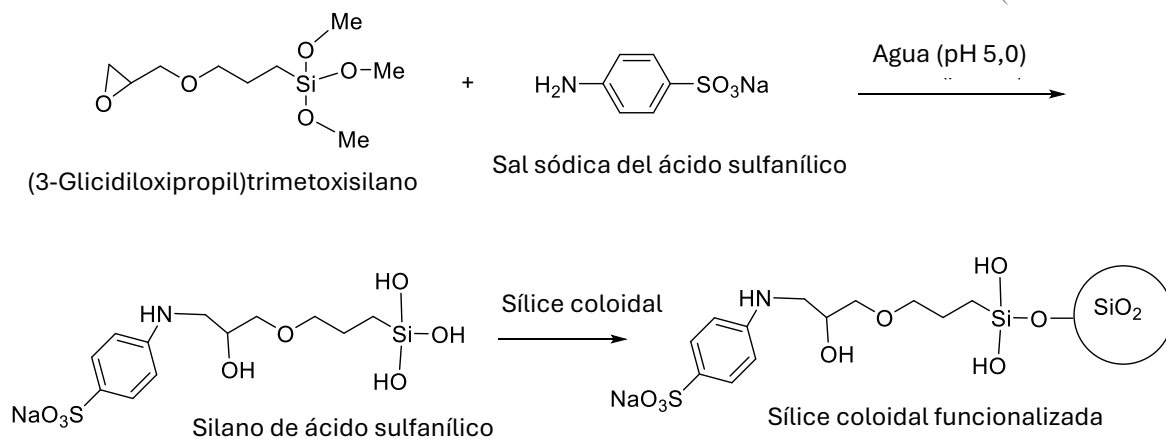
Esquema de Reacción III

[125] El análisis elemental de la muestra seca mostró C% = 3,72 % y S% = 0,94 %. Este resultado indica que, aunque a un nivel de tratamiento inferior (1,7 frente a 2,0 en el Ejemplo 2), se produjo una mayor reducción del S% en este ejemplo, lo que sugiere que este proceso *in situ* presentó una menor incorporación de grupos sulfonato en comparación con el método de preparación separada del silano descrito en el Ejemplo 2.

[126] **Ejemplo 4** (Modificación con ácido sulfanílico a 2,0 NM/nm² NT)

[127] Se disolvieron 11,4 g de ácido sulfanílico en 60 mL de agua DI y el pH de la solución se ajustó a aproximadamente 6,0 con NaOH 5 M. A la solución en agitación se añadieron 10,4 g de glicidilsilano. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora y luego se calentó a 60 °C durante 2 horas. En un vaso de precipitados de 300 mL, se mezclaron 150 g de LUDOX HS-40 (~60 g de SiO₂ seco) con 50 mL de agua DI, y a la mezcla coloidal en agitación se añadió lentamente la solución de silano en el transcurso de 10 minutos. La mezcla resultante se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente y durante 2 horas a 70 °C. La muestra se diafiltró con 6 volúmenes de agua DI. El análisis elemental de una pequeña muestra seca mostró C% = 4,28 %, N% = 0,40 % y S% = 0,63 %. La muestra fue estable (sin cambio visual) a 80 °C durante toda la noche (24 horas) a un 2 % de sólidos y en NaCl 2 M a pH 9,1, así como a pH 2,0.

[128] El siguiente Esquema de Reacción V muestra el esquema de reacción de este Ejemplo 4.

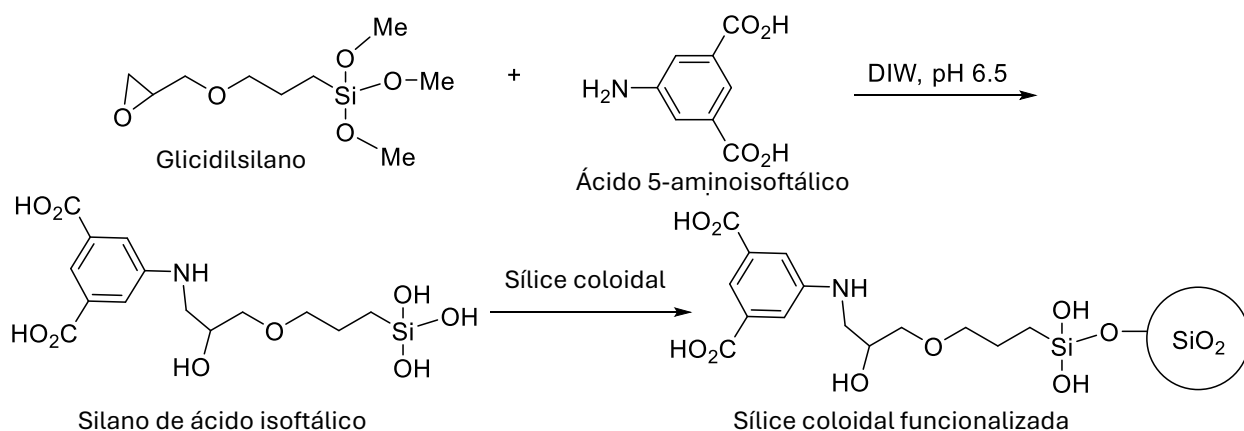


Esquema de Reacción V

[129] **Ejemplo 5** (Modificación con ácido isoftálico a 1,5 NM/nm² NT)

[130] Se formó una suspensión de 2,99 g de ácido 5-aminoisoftálico en 80 mL de agua DI. El pH de la solución se ajustó a aproximadamente 6,0 con NaOH 1 M. A la solución en agitación se añadieron 3,90 g de glicidilsilano. La mezcla se agitó durante toda la noche (aproximadamente 15 horas) a temperatura ambiente, y el pH se mantuvo en aproximadamente 6,0 mediante la adición de NaOH 1 M. A continuación, la mezcla se calentó a 50 °C hasta que todos los sólidos se disolvieron. En un vaso de precipitados de 300 mL, se mezclaron 75 g de LUDOX HS-40 (aproximadamente 30 g de SiO₂ seco) con 30 mL de agua DI, y a la mezcla coloidal en agitación se añadió lentamente la solución de silano en el transcurso de 10 minutos. La mezcla resultante se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente y durante 2 horas a 70 °C. La muestra se diafiltró con 5 volúmenes de agua DI. El análisis elemental de una pequeña muestra seca mostró C% = 3,45 % y N% = 0,22 %.

[131] El siguiente Esquema de Reacción VI muestra el esquema de reacción de este Ejemplo 5.



Esquema de Reacción VI

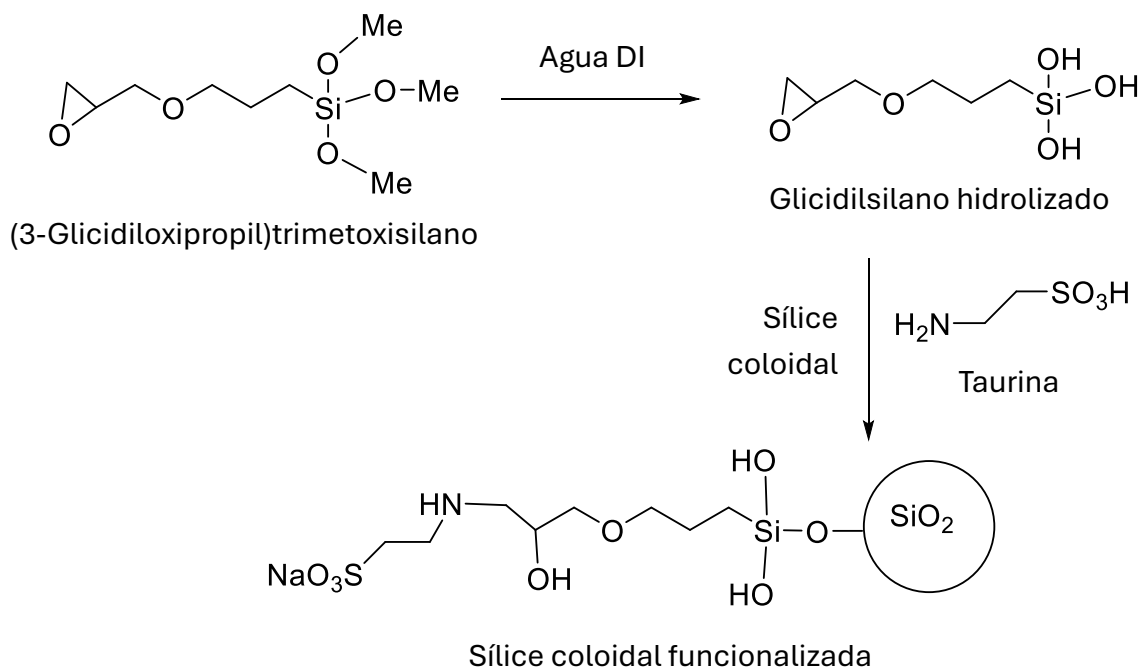
[132] La muestra diafiltrada tenía un pH de aproximadamente 10,1, y la muestra fue estable (sin cambio visual) a 80 °C durante aproximadamente 15 horas a un 2 % de sólidos y en NaCl 2 M

[133] La FIG. 2 es un gráfico del pH frente al potencial zeta de muestras de sílice coloidal modificadas según el Ejemplo 4 y el Ejemplo 5, en comparación con el HS-40 sin modificar. Tal y como se muestra en la FIG. 2, en comparación con el HS-40 sin modificar, que mostró la ionización típica de los grupos silanol superficiales en función del pH de la solución, las muestras modificadas de los Ejemplos 4 y 5 mostraron una mayor carga negativa en el rango de pH de 3 a 8.

[134] **Ejemplo 6** (Modificación con taurina a 1,7 NM/nm² NT)

[135] Se mezclaron 81,0 g de glicidilsilano con 135 g de agua DI hasta que el silano se disolvió por completo (en aproximadamente 2 horas). En un vaso de precipitados aparte, se disolvieron 65,0 g de taurina en 250 mL de agua DI. El pH de la solución se ajustó a 9,5 con NaOH 1 M. En un vaso de precipitados de 3 L, se mezclaron 1375 g de LUDOX HS-40 (~550 g de SiO₂ seco) con 825 mL de agua DI, y a la sílice coloidal en agitación se añadió primero la solución de taurina, seguida lentamente de la solución de silano. La mezcla se calentó gradualmente hasta 70 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. La muestra se diafiltró con 5 volúmenes de agua DI. El análisis elemental de una pequeña muestra seca mostró C% = 3,43 % y S% = 0,36 %.

[136] El siguiente Esquema de Reacción VII muestra el esquema de reacción de este Ejemplo 6.

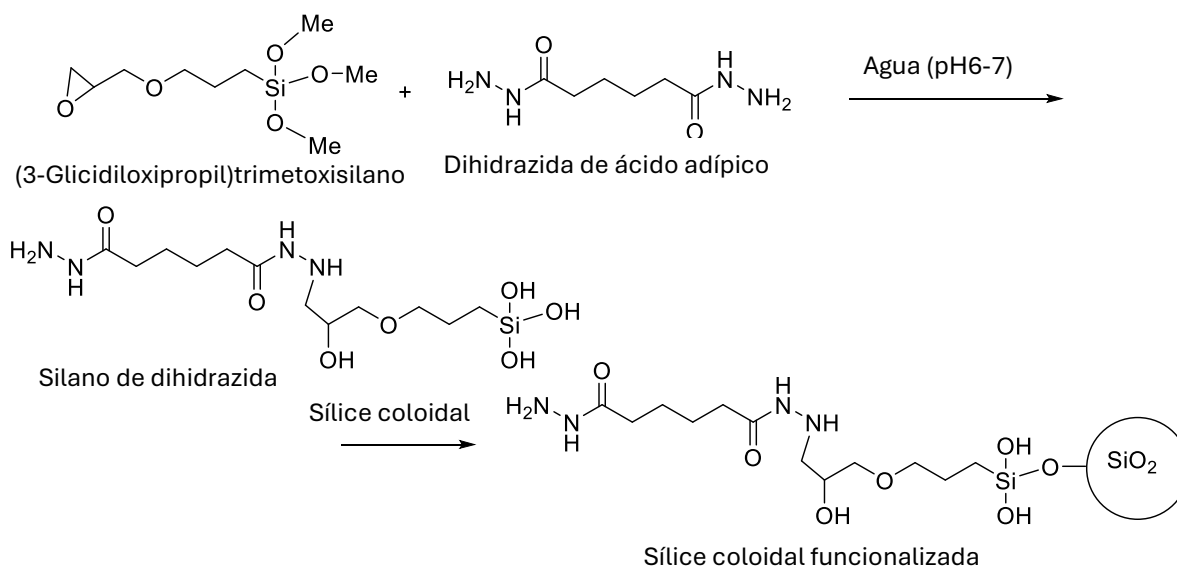


Esquema de Reacción VII

[137] **Ejemplo 7** (Modificación con hidrazida)

[138] Se disolvieron 122 g de dihidrazida de ácido adípico (disponible de Aldrich) en 1 L de agua DI. La solución se ajustó a un pH de aproximadamente 6 con NaOH. A la solución se añadieron 73,7 g de glicidilsilano. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. En un vaso de precipitados aparte de 3 L, se agitaron 1250 g de LUDOX HS-40 (~500 g de SiO₂ seco). A la sílice coloidal en agitación se añadió lentamente la solución de silano. La mezcla se calentó gradualmente hasta 70 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. La muestra se diafiltró con 5 volúmenes de agua DI. El análisis elemental de una pequeña muestra seca mostró C% = 5,101 % y N% = 1,475 %.

[139] El siguiente Esquema de Reacción VIII muestra el esquema de reacción de este Ejemplo 7.



Esquema de Reacción VIII

[140] La FIG. 3 es un gráfico del pH frente al potencial zeta de la sílice coloidal modificada con hidrazida (Ejemplo 7), en comparación con el HS-40 sin modificar.

[141] Si bien se han ilustrado y descrito ciertas realizaciones, debe entenderse que pueden efectuarse cambios y modificaciones en las mismas de acuerdo con los conocimientos técnicos habituales en la materia sin apartarse de la tecnología en sus aspectos más amplios, tal y como se define en las siguientes reivindicaciones.

[142] Las realizaciones aquí descritas de forma ilustrativa pueden ponerse en práctica adecuadamente en ausencia de cualquier elemento o elementos, limitación o limitaciones, no específicamente divulgados en el presente documento. Así, por ejemplo, los términos «que comprende», «que incluye», «que contiene», etc., deberán interpretarse de manera amplia y sin limitación. Además, los términos y expresiones empleados en el presente documento se han utilizado como términos de

descripción y no de limitación, y no existe ninguna intención en el uso de dichos términos y expresiones de excluir ningún equivalente de las características mostradas y descritas o partes de estas, pero se reconoce que son posibles diversas modificaciones dentro del alcance de la tecnología reivindicada. Además, la expresión «que consiste esencialmente en» se entenderá que incluye aquellos elementos específicamente enumerados y aquellos elementos adicionales que no afecten materialmente a las características básicas y novedosas de la tecnología reivindicada. La expresión «que consiste en» excluye cualquier elemento no especificado. Por último, se entenderá que la divulgación de uno de los términos anteriores también divulga realizaciones que utilizan cualquiera de los otros dos términos o sus equivalentes.

[143] La presente divulgación no debe limitarse en cuanto a las realizaciones particulares descritas en esta solicitud. Pueden realizarse muchas modificaciones y variaciones sin apartarse de su espíritu y alcance, como resultará evidente para los expertos en la materia. Los métodos y composiciones funcionalmente equivalentes dentro del alcance de la divulgación, además de los aquí enumerados, resultarán evidentes para los expertos en la materia a partir de las descripciones anteriores. Dichas modificaciones y variaciones tienen por objeto quedar comprendidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. La presente divulgación se limitará únicamente por los términos de las reivindicaciones adjuntas, junto con el pleno alcance de los equivalentes a los que dichas reivindicaciones tienen derecho. Debe entenderse que esta divulgación no se limita a métodos, reactivos, compuestos, composiciones o sistemas biológicos particulares, que pueden variar, por supuesto. También debe entenderse que la terminología aquí utilizada tiene por único objetivo describir realizaciones particulares y no pretende ser limitante.

[144] Además, cuando las características o aspectos de la divulgación se describen en términos de grupos de Markush, los expertos en la materia reconocerán que la divulgación también se describe en términos de cualquier miembro individual o subgrupo de miembros del grupo de Markush.

[145] Como comprenderá un experto en la materia, a todos y cada uno de los efectos, en particular en lo que respecta a proporcionar una descripción escrita, todos los intervalos aquí descritos abarcan también todos y cada uno de los subintervalos posibles y combinaciones de estos. Cualquier intervalo enumerado puede reconocerse fácilmente como que describe y permite suficientemente que dicho intervalo se desglose en al menos mitades, tercios, cuartos, quintas, décimas, etc. A modo de ejemplo no limitativo, cada intervalo aquí discutido puede desglosarse fácilmente en un tercio inferior, un tercio medio y un tercio superior, etc. Como también comprenderá un experto en la materia, todos los términos como «hasta», «al menos», «mayor que», «menor que» y similares incluyen el número mencionado y se refieren a rangos que pueden dividirse posteriormente en subrangos, tal y como se ha comentado anteriormente. Por último, como comprenderá un experto en la materia, un rango incluye cada miembro individual.

[146] Todas las publicaciones, solicitudes de patente, patentes concedidas y demás documentos a los que se hace referencia en esta especificación se incorporan en el presente documento por referencia como si cada publicación individual, solicitud de patente, patente concedida u otro documento hubiera sido específica e individualmente indicado para ser

incorporado por referencia en su totalidad. Las definiciones contenidas en el texto incorporado por referencia quedan excluidas en la medida en que contradigan las definiciones de la presente divulgación.

[147] Otras realizaciones se exponen en las siguientes reivindicaciones.