

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202290427 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.04.14(22) Дата подачи заявки
2020.07.24

(51) Int. Cl. *C01G 19/02* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C01B 33/14 (2006.01)
C01G 23/053 (2006.01)
C01G 25/02 (2006.01)
C08B 31/00 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)
C09D 7/62 (2018.01)
C09D 7/40 (2018.01)
D21H 17/28 (2006.01)

(54) ЗОЛИ, МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЗОЛЕЙ И
СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ИЗДЕЛИЯ(31) 1910744.0; 1910748.1; 2001928.7;
PCT/GB2020/050325(32) 2019.07.26; 2019.07.26; 2020.02.12;
2020.02.12

(33) GB

(86) PCT/GB2020/051783

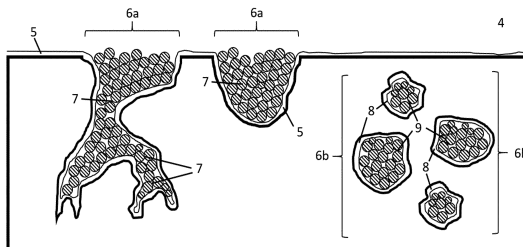
(87) WO 2021/019220 2021.02.04

(71) Заявитель:
СОЛ-ГЕЛ МАТЕРИАЛС АНД
АППЛИКЕЙШЕНС ЛТД (GB)

(72) Изобретатель:
Исмаил Фаниа (GB)

(74) Представитель:
Котлов Д.В., Яшмолкина М.Л.,
Яремчук А.А., Равлина Е.А., Лазебная
Е.А. (RU)

(57) Предлагается применение золя, включающего растворитель, алкоксид и катализатор для получения водонепроницаемого изделия. Предлагаются также водонепроницаемые волокнистые изделия, приготовленные с использованием золя. Предлагаются золь, содержащий растворитель, алкоксид, биополимер и катализатор. Предлагаются также способ получения золя, включающего растворитель, алкоксид, биополимер и катализатор. Способ включает а) диспергирование биополимера в растворе, содержащем катализатор, с последующим добавлением алкоксида; б) диспергирование алкоксида в растворителе, добавление катализатора и затем добавление биополимера; или в) диспергирование алкоксида в растворе, содержащем катализатор, с последующим добавлением биополимера. Также дополнительно предлагается изделие с покрытием, где изделие покрыто золем, включающим растворитель, алкоксид, биополимер и катализатор. Также раскрыт порошок, полученный из описанного в настоящем изобретении золя.



A1

202290427

202290427

A1

Золи, многофункциональные применения золей и соответствующие изделия

ВВЕДЕНИЕ

[0001] Настоящее изобретение относится к коллоидным растворам (известным как золи), применению золей для придания желаемых свойств изделиям, изделиям, изготовленным с использованием золей, и способам применения таких золей.

[0002] Предполагаемое применение или функциональность коммерческих продуктов зачастую определяются свойствами используемых в них материалов. Так, для упаковки коммерческой продукции обычно используются такие материалы, как бумага и картон. Свойствами этих упаковочных материалов, такими как проницаемость для воды, масел и других жидкостей, можно управлять, нанося на них функциональные покрытия из непроницаемых пластиков или композитов. Пластики наносятся на проницаемые материалы с целью удержания жидких продуктов в упаковках, например, в таких отраслях промышленности, как производство продуктов питания и напитков. Аналогичным образом защищают от воды, воздуха или других жидкостей изделия, которые могут быть ими повреждены. В качестве примера можно указать шлихтование внутренней или наружной поверхности бумаги или картона, при которой гранулированные пластики на основе углеводородов используются для изменения пористости, адсорбции, износостойкости или других свойств материала. Другим примером может служить подавление размножения микроорганизмов (таких как бактерии, грибки, вирусы и паразиты) в коммерческих продуктах с помощью дезинфицирующих средств, которые при всех своих достоинствах могут быть вредны для окружающей среды и вызывать образование устойчивых штаммов микроорганизмов. Вместо таких средств для подавления размножения микроорганизмов можно использовать противомикробные покрытия. Состав обычных противомикробных покрытий выбирается исходя из биоцидного действия меди, серебра, цинка или органических добавок типа фенольных биоцидов, четвертичных аммониевых соединений и фунгицидов. Механизмы подавления размножения микроорганизмов этими веществами могут быть различными, включая связывание микроорганизмов и создание препятствий для их дыхания, а также разрушение микробных белков и/или клеточных мембран. Для изготовления известных функционализированных покрытий, как правило, требуются исходные материалы, которые нужно произвести из соответствующего сырья, что создает определенную нагрузку на окружающую среду. Так, для получения металлических покрытий нужно добывать и перерабатывать руды, а пластики обычно получают из ископаемых

углеводородов. Кроме того, материалы или химические вещества, используемые для производства таких материалов, а также сопутствующие побочные продукты могут быть токсичными. Вдобавок некоторые материалы могут со временем разлагаться с образованием твердых частиц, в частности, микропластиков. Многие из таких материалов могут к тому же выделять потенциально вредные вещества в процессе эксплуатации. Следовательно, со многими материалами, широко применяемыми как в потребительских товарах, так и в промышленности, существуют постоянные проблемы со здоровьем и окружающей средой.

[0003] Автором настоящего изобретения найдена новая, более совершенная и нетоксичная альтернатива композициям обычных функциональных покрытий, представляющая собой золь. В данном контексте термин «золь» относится к взвесьям коллоидных частиц в жидком растворителе. Золь может также именоваться зольной смесью. Многие золи, образованные из особо мелких коллоидных частиц, практически прозрачны и бесцветны. Прозрачны и бесцветны, например, золи из функциональных материалов на основе кремния, поскольку образующие золь частицы достаточно малы, чтобы не рассеивать свет. Некоторые золи, образованные из более крупных частиц, могут быть окрашены и/или хотя бы частично непрозрачны. Например, визуально белыми могут быть золи из функциональных материалов на основе титана. При нанесении на многие материалы золи образуют непроницаемые, и/или противомикробные, и/или альтернативно функциональные покрытия. Следовательно, золи можно использовать в качестве барьерного и/или противомикробного покрытия, и при этом они могут обеспечивать новые функциональные свойства, как например, гидрофобность, олеофобность, защиту от гниения, защиту от биологического обрастания, защиту от коррозии и загрязнения, оптическую прозрачность, оптическую непрозрачность, противоотражающую способность и улучшенную адгезию. При использовании в качестве барьерного покрытия золи могут создавать барьер для жидкостей, паров и/или газов, в частности, кислорода. При этом они могут состоять из доступных природных материалов, что гарантирует их небольшую стоимость. Кроме того, золи можно наносить прямо на любую поверхность без какой-либо специальной ее подготовки, что гарантирует простоту в использовании. Наконец, ранее было показано, что некоторые золи дают очень прочные и термостойкие покрытия, из чего следует, что зольные покрытия могут быть стабильными и долговечными.

[0004] Настоящим изобретением для получения водонепроницаемого изделия предусмотрено применение золя, включающего растворитель, алкоксид и катализатор. Изобретением предусмотрены также водонепроницаемые волокнистые изделия,

приготовленные с использованием золя. В другом аспекте настоящего изобретения предлагается золь, содержащий растворитель, алкоксид, биополимер и катализатор. Предлагается также способ получения золя, содержащего растворитель, алкоксид, биополимер и катализатор. Способ включает а) диспергирование биополимера в растворе, содержащем катализатор, с последующим добавлением алкоксида; б) диспергирование алкоксида в растворителе, добавление катализатора и затем добавление биополимера; или в) диспергирование алкоксида в растворе, содержащем катализатор, с последующим добавлением биополимера. Еще одним аспектом изобретения предусматривается изделие с покрытием из золя, содержащего растворитель, алкоксид, биополимер и/или полисахарид и катализатор. Наконец, последним аспектом настоящего изобретения предусматривается порошок, полученный из золя согласно описанной ниже процедуре. Эти и другие аспекты настоящего изобретения будут вполне очевидны для любого специалиста-практика в данной области техники из нижеследующего описания. Во избежание разночтений объем правовой охраны, предоставляемый патентом на изобретение, определен в прилагаемой формуле изобретения.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0005] Фигура 1 представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение поверхности изделия, на которую был нанесен золь по настоящему изобретению.

[0006] Фигура 2 показывает поперечный разрез изделия у поверхности, на которую был нанесен золь по настоящему изобретению.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[0007] Золь может быть получен путем диспергирования в растворе одного или нескольких материалов с подходящим малым размером частиц. Некоторые золи могут помимо этого содержать дополнительные функциональные компоненты или катализатор. Для целей настоящего изобретения годятся любые золи, которые можно наносить на всю поверхность или часть поверхности изделия или вводить в него для придания полезного свойства или характеристики конечному продукту. Как правило, золи, пригодные для использования в настоящем изобретении, включают функциональный материал и растворитель. В частности, такие золи могут содержать растворитель, функциональный алкоксид металла и при необходимости биополимер

и/или катализатор. Термин «алкоксид металла» распространяется на простые металлосодержащие алкоксиды, органически модифицированные металлосодержащие алкоксиды, алкоксиды, содержащие металлоиды, и органически модифицированные алкоксиды, содержащие металлоиды. Растворителем для золь может служить вода, один или несколько спиртов, любой другой подходящий растворитель или любая их комбинация. Если в составе присутствуют один или несколько спиртов, то среди них может быть метанол, этанол, бутанол, этиленгликоль, изопропанол, любой другой подходящий спирт или любая их комбинация. Пригодны также биорастворители, такие как биоэтанол. При наличии в составе биополимеров они могут включать в себя полимеры на основе крахмала, гемицеллюлозы, целлюлозы, лигнина, хитозана, любой другой простой или модифицированный биополимер или любую их комбинацию. Золь может дополнительно или альтернативно содержать один или несколько видов муки, полученных из природных материалов. Это может быть овсяная, ячменная, ржаная, пшеничная, рисовая, бамбуковая, чечевичная, нутовая, гороховая, кукурузная мука или их смесь в любом сочетании. Если золь содержит функциональный алкоксид металла, то последний должен в целом соответствовать общей формуле $M(OR)_x$ или $R_C-M(OR)_x$, где «М» обозначает любой способный к гидролизу в подходящем растворителе металл, образующий данный алкоксид металла. Буквы «R» и «R_C» обозначают алкильные радикалы, обычно содержащие от 1 до 30 атомов углерода, которые могут иметь любую подходящую форму: цепочечную, разветвленную, ароматическую или более сложную. Буквой «x», как правило, обозначается валентность соответствующего иона металла «М». Радикал R в приведенной формуле может представлять собой метил, этил, пропил или бутил. Если ион металла «М» имеет валентность больше единицы, то все группы R могут быть одинаковыми. Радикал R_C может представлять собой любую подходящую органическую группу, которая образует ковалентную связь с металлом «М» и сохраняет ее после гидролиза алкоксида. В некоторых случаях радикалы R и R_C могут быть одинаковыми. В других случаях радикалы R и R_C могут быть разными. Можно использовать любой подходящий алкоксид металла. Подходящими являются, например, такие алкоксиды металлов, как $Si(OR)_4$, $Ti(OR)_4$, $Al(OR)_3$, $Zr(OR)_3$ и $Sn(OR)_4$, а также $R_C-Si(OR)_3$, $R_C-Ti(OR)_3$, $R_C-Al(OR)_2$, $R_C-Zr(OR)_2$ и $R_C-Sn(OR)_3$. Радикал R в конкретных примерах может представлять собой метил, этил, пропил или бутил. В некоторых конкретных примерах радикал R_C может представлять собой фенил, циклопентил или любую другую подходящую органическую группу, способную образовывать ковалентную связь с металлом. Металлом алкоксида металла может служить кремний, титан, алюминий, цирконий, олово или любой другой подходящий металл. В конкретных примерах алкоксиды металлов могут быть выбраны из группы, включающей: $Ti(\text{изопропокси})_4$,

Al(изопропокси)₃, Al(втор-бутокси)₃, Zr(n-бутокси)₄, Zr(n-пропокси)₄, n-пропилтриэтоксисилан, тетрапропилортосиликат, трет-бутоксид титана (IV), изопропоксид титана (IV), триэтилоксисилан, метилтриэтилоксисилан, триэтокси(октил)силан, фенилтриэтоксисилан, этоксид титана (IV), триэтоксисилилциклопентан, (3-глицидилоксипропил)триметоксисилан, цикlopентилтриэтоксисилан, 3-аминопропилтриэтоксисилан, триэтокси-3-(2-имидазолин-1-ил)пропилсилан и любые их комбинации. В выбранных примерах алкоксиды металлов выбирались из группы, включающей тетраэтоксисилан, фенилтриэтоксисилан, метилтриэтилоксисилан и любые их комбинации. В других выбранных примерах алкоксиды металлов выбирались из группы, включающей тетрапропилортосиликат, трет-бутоксид титана (IV), изопропоксид титана (IV), триэтилоксисилан, метилтриэтилоксисилан, триэтокси(октил)силан, фенилтриэтоксисилан, этоксид титана (IV), триэтоксисилилциклопентан, (3-глицидилоксипропил)триметоксисилан, цикlopентилтриэтоксисилан и любые их комбинации. В дополнительных выбранных примерах алкоксид металла может быть выбран из группы, включающей Ti(изопропокси)₄, Al(изопропокси)₃, Al(втор-бутокси)₃, Zr(n-бутокси)₄, Zr(n-пропокси)₄, алкоксиды на основе n-пропилтриэтоксисилана и любые их комбинации. Подходящие для использования в золях катализаторы могут представлять собой либо кислоту, либо основание. Примерами кислотных катализаторов могут служить соляная, лимонная, азотная и уксусная кислоты. Примерами основных катализаторов являются гидроксиды натрия и калия, а также нашатырный спирт.

[0008] Золь можно приготовить путем диспергирования функционального материала с достаточно малым размером частиц в растворителе с добавлением катализатора при необходимости. Хотя бы один из размеров каждой частицы функционального материала должен находиться в диапазоне примерно от 1 нм до 1 мкм. Альтернативный способ приготовления золя включает диспергирование функционального материала в растворе, который уже содержит катализатор, если таковой нужен, с последующим введением биополимера и/или одной или нескольких других функциональных добавок. Если в золь требуется добавлять биополимер и/или одну или несколько других функциональных добавок, то золь с введенным функциональным материалом обычно может некоторое время храниться до добавления биополимера и/или одной или нескольких других функциональных добавок. Дополнительные функциональные добавки могут быть добавлены на любой стадии приготовления золя. Например, если в состав золя входит биополимер, то дополнительную функциональную добавку можно ввести как до, так и после диспергирования биополимера в растворе до добавления

алкоксида, а можно после добавления в раствор и биополимера, и алкоксида. На разных стадиях приготовления золя можно вводить разные функциональные добавки. Функциональные добавки можно использовать для регулирования свойств золя, например, вязкости, плотности или реологии; для придания ему способности к отверждению светом в УФ, оптическом или ИК диапазоне, а также для придания дополнительной функциональности зольному покрытию, например, цвета, чувствительности к изменению pH, электропроводности или флуоресценции. Выбор конкретных функциональных добавок зависит от предполагаемого использования золя. В качестве функциональных добавок могут быть использованы фотоинициаторы, смолы, масла, красители (включая чувствительные к pH и флуоресцентные), соли, поверхностно-активные вещества, порошки композитов, минералов или других неорганических соединений (в т.ч. карбонатов, карбидов, оксидов, гидроксидов, нитратов, бромидов и т.п.) и металлов (в т.ч. сплавов и смесей одного или нескольких металлов с одним или несколькими дополнительными неметаллическими компонентами). Можно также приготавливать золи без каких-либо добавок, биополимеров или катализаторов. Именно, золи могут быть полностью или практически свободными от каких-либо добавок, биополимеров и/или катализаторов как в процессе приготовления, так и во время использования.

[0009] Предлагаемые в настоящем изобретении золи можно использовать без модификации перед применением. Тем самым изделия, приготовленные с использованием золей в соответствии с настоящим изобретением, могут производиться из изделий и золей без их модификации перед применением. Например, непроницаемое для воды изделие может быть изготовлено из изделия и золя, практически не содержащего добавок, а именно, непроницаемое для воды изделие получают путем нанесения золя на изделие без внесения каких-либо функциональных добавок. Но при необходимости предлагаемые в настоящем изобретении золи можно и модифицировать перед применением. Например, предлагаемые в настоящем изобретении золи можно модифицировать путем разбавления золя растворителем, внесения в него функциональных добавок или и то, и другое вместе. В число подходящих для разбавления конкретного золя растворителей входит растворитель, использованный для диспергирования алкоксида при приготовлении золя (иногда называемый растворителем золя), другие смешиваемые с ним растворители, и их комбинации. Функциональные добавки можно использовать для регулирования свойств золя, например, вязкости, плотности или реологии, а также для придания дополнительной функциональности зольному покрытию. Выбор конкретных

функциональных добавок зависит от предполагаемого использования золя и может включать фотоинициаторы, смолы, соли и флуоресцентные красители.

[0010] По определению золи должны быть стабильными. Поэтому их можно приготавливать за некоторое время до применения. Золь можно приготовить и хранить до применения не более, например, 1 часа, 1 дня, 1 недели, 1 года, 10 лет или более. Но можно и, наоборот, готовить золь непосредственно перед использованием, менее чем за 2 секунды, 15 секунд, 30 секунд, минуту или час до применения. Применение золя в таких примерах может подразумевать покрытие им одного или нескольких изделий золем или введение как части состава материала.

[0011] Золь можно готовить в географической близости к месту применения. Но можно, наоборот, готовить золь на удалении от места применения, а затем транспортировать к этому месту. Например, золь можно непрерывно готовить на производственной площадке за несколько секунд до нанесения на одно или несколько изделий. А можно готовить его отдельно на другом производственном объекте, а затем транспортировать автомобильным, железнодорожным, воздушным, морским транспортом, по трубопроводу или другими подобными средствами к географически удаленному месту, где он будет нанесен на одно или несколько изделий. В более общем случае, если это целесообразно, золи можно производить вне зависимости от конкретных изделий, на которые они в конечном итоге должны наноситься. В таком случае золь и изделие, на которое его нужно нанести, соединяются после приготовления золя. Однако, возможен и альтернативный порядок применения, когда золь наносится на изделие и покрывает его немедленно, практически сразу или вскоре после приготовления.

[0012] Используемый здесь термин «изделие» относится как к полуфабрикатам, незавершенным продуктам, продуктам в процессе изготовления и их компонентам, так к готовым во всех остальных отношениях товарам и изделиям. Следовательно, под нанесением зольной смеси на изделие может пониматься, в том числе, и введение зольной смеси как в суспензию целлюлозы, так и в влажную, воздушно-сухую или сухую бумажную массу перед изготовлением из нее бумажных листов или трехмерных формованных форм. В этом случае золь вводится в матрицу образующего продукт материала и поэтому может рассматриваться как его дополнительный компонент. Под нанесением зольной смеси на изделие может также пониматься покрытие всей или части наружной поверхности готового в прочих отношениях изделия зольной дисперсией или суспензией. Смесь, вообще говоря, можно наносить на изделие любым подходящим способом, включая окрашивание, напыление, распылительную сушку,

накатку, полив, набрызгивание, перенос, погружение, окунание, смешивание, намазывание, штукатурение, грунтовку и т.п. В зависимости от природы изделия и желаемых свойств и характеристик, наносить смесь на каждый отдельный продукт или изделие можно как по отдельности, так и в общей массе. Например, для образования непроницаемого покрытия золь обычно наносят на изделие окрашиванием, напылением, грунтовкой, окунанием, штукатурением или накаткой. Напротив, антибактериальный эффект может быть достигнут путем смешивания полуфабриката с зольной смесью в общей массе. Примером такого полуфабриката может служить бумажная масса, предназначенная для изготовления бумаги. Золи можно наносить на изделия, которые ранее уже были покрыты тем же или другим золем, например, для наращивания толщины функционального зольного слоя или для придания дополнительных полезных функций, если золь, используемый для формирования первого покрытия, и золь, используемый для формирования второго покрытия, отличаются. В рамках этого подхода золь можно использовать для образования грунтовочного покрытия на изделии перед нанесением еще одного или нескольких слоев покрытия, которые могут включать или не включать золи. Например, зольную грунтовку можно нанести на бумажное или картонное изделие. Можно сформировать любое желаемое количество различных зольных покрытий. Если зольных покрытий несколько, то они могут содержать как один и тот же, так и разные золи. При этом один или несколько слоев покрытия между разными зольными слоями или по обе стороны от них могут не содержать или практически не содержать золь. Изделия, подлежащие покрытию золями по настоящему изобретению, могут быть выполнены из любого подходящего материала. В частности, изделия могут быть, по крайней мере частично, выполнены из дерева, тканей, кожи, металлов (в т.ч. сплавов), бетона или строительных материалов, картона, бумаги или бумажной массы, пластиков, стекла, керамики, композиционных материалов, электронных деталей, песка, кирпича, мрамора, земли, лакокрасочных материалов и окрашенных ими компонентов, продуктов питания и напитков, медицинских изделий, лекарств и всевозможных их сочетаний.

[0013] Используемый здесь термин «дополнительный компонент» во избежание неоднозначного толкования следует относить к введению самого золя в качестве добавки в один или несколько материалов, продуктов в процессе изготовления, массовых полуфабрикатов, растворов, веществ и т.п. Соответственно, термин «дополнительный компонент» следует отличать от термина «функциональная добавка», который в данном документе будет относиться к одному или нескольким другим функциональным веществам, добавляемым к золю до, во время или после приготовления для придания золю одного или нескольких свойств. Также во избежание

разночтений следует иметь в виду, что функциональная добавка может быть добавлена к золю до того, как этот золь будет использован в качестве дополнительного компонента, и что в качестве дополнительного компонента может быть использован золь, не содержащий никаких функциональных добавок.

[0014] Не обращаясь к каким-либо теориям, можно предположить, что новые функциональные характеристики продуктов, создаваемые зольями, могут быть обусловлены сильными поперечными связями между активными функциональными группами компонентов золя, возникающими при образовании покрытия. Кроме того, в некоторых ситуациях золь может в дополнение к формированию поперечно-сшитого покрытия по крайней мере частично образовывать метастабильную нанодисперсию, микродисперсию или суспензию во время или после его нанесения на изделие. Поперечные связи и/или метастабильная нанодисперсия, микродисперсия или суспензия могут обеспечивать непроницаемость за счет частичной или полной блокировки или закупорки иным образом открытой пористости или сквозных каналов на поверхности продукта. Тем самым покрытие изделия золем может привести к возникновению комбинированного функционального покрытия, содержащего как изолированные функциональные, так и прореагировавшие частицы. Таким образом, для пористых и/или проницаемых материалов зольная смесь может действовать как покрытие, наполнитель и связующее одновременно. Когда смесь наносится на изделие, золь покрывает его поверхность и затекает во все поры, выемки, отверстия и тому подобные полости на поверхности и в подлежащих слоях изделия. Жидкость золя при этом вносит в пористый и/или проницаемый материал все входящие в состав нано- или микродисперсные частицы во взвешенном состоянии. Таким образом, зольное покрытие может быть использовано для полного или частичного заполнения пористости на поверхности изделия. Например, золь можно использовать в процессе шлихтования бумаги. Любой золь, остающийся в жидкой фазе после нанесения на изделие, не только растечется по его поверхности, но и проникнет вглубь, чего не может сделать твердый материал. После проникновения жидкой части золя в поверхность изделия золь может продолжать образовывать нанодисперсию, микродисперсию или суспензию благодаря взаимодействию золя с присутствующими во внутренней структуре изделия веществами, в частности, с водой, осуществляющемуся по разным механизмам. В результате золь может образовывать твердые фазы внутри матрицы материала изделия под его поверхностью и полностью или частично заполнять ими имеющиеся в структуре пустоты. Благодаря этому жидким золем при его нанесении могут быть залечены такие дефекты поверхности и внутренней структуры изделия, которые невозможно удалить никакой иной обработкой твердой поверхности. Таким образом,

нанесенный на поверхность изделия жидкий золь после затвердевания может образовывать непрерывное твердое покрытие с дискретными включениями, сформированными как до, так и во время нанесения, когда открытые с поверхности поры заполняются жидким золем. Внутренние пустоты могут заполняться как при последующем нанесении новой порции золя на уже затвердевшее покрытие, так и путем последовательного наращивания внутренних покрытий на стенках внутренних пустот изделия по мере высыхания жидкого золя. Следовательно, золи могут не только покрывать поверхность изделия, но и полностью или частично заполнять объем пор твердыми фазами и восстанавливать сплошность материала, образуя твердые включения в подповерхностных дефектах, открытых для проникновения с поверхности. Такое восстановление сплошности, заполнение пор и образование покрытия золем доступны не всегда, поскольку некоторые золи либо образуют покрытие на поверхности, либо впитываются внутрь изделия. Некоторые золи служат только для защиты поверхности продукта, образуя, как описано выше, поперечно-сшитое покрытие. Другие золи, напротив, впитываются в поверхность изделия с образованием как поверхностного, так и внутреннего покрытия, но без формирования метастабильной нанодисперсии, микродисперсии или суспензии.

[0015] На Фиг. 1 представлена фотография покрытия, сформированного описанным здесь способом на поверхности волокнистого изделия, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На ней можно видеть участки, где после высыхания золя образовалось непрерывное поперечно-сшитое покрытие 1. Видна также открытая с поверхности пора 2, которая заполнена конгломератом из поперечно-сшитого покрытия и включений 3, образующихся при формировании метастабильной нанодисперсии, микродисперсии или суспензии. Фиг. 2 показывает схематическое представление структуры материала с покрытием. На Фиг. 2 изделие 4 покрыто золем с образованием покрытия 5 на наружной поверхности изделия 4 и его открытых поверхностных пор 6a. Затем доступное с поверхности изделия поровое пространство было заполнено твердыми частицами, возникшими в результате образования переходной нанодисперсии, микродисперсии или суспензии 7. Там, где золь проник во внутренние полости 6b изделия, образовались внутренние покрытия 8 и дополнительные включения 9. Таким образом, в конкретном примере, представленном на Фиг. 2, золь выполнил функции покрытия 5, наполнителя 7 и связующего 8, 9 одновременно.

[0016] Золи по настоящему изобретению могут при желании включать также один или несколько биополимеров. Если таковые включены в состав, то один или несколько из

них могут представлять собой один или несколько полисахаридов. Например, такой биополимер может представлять собой полимер на основе крахмала, гемицеллюлозы, целлюлозы, лигнина, хитозана, любой другой простой или модифицированный биополимер или любую их комбинацию. Золя может дополнительно или альтернативно содержать один или несколько видов муки, полученных из природных материалов. Это может быть овсяная, ячменная, ржаная, пшеничная, рисовая, бамбуковая, чечевичная, нутовая, гороховая, кукурузная мука или их смесь в любом сочетании. Биополимеры в золях по настоящему изобретению могут действовать как природные поверхностно-активные вещества, образующие молекулярные сетки с отрицательно заряженными радикалами, такими как алкоксиды, если они присутствуют.

[0017] Крахмалы, подходящие для использования в настоящем изобретении, включают положительно заряженные крахмалы растительного происхождения и их синтетические и производные эквиваленты, такие как катионный крахмал. В зависимости от желаемых свойств золя, могут быть использованы и другие, анионные или нейтральные, крахмалы. В некоторых примерах для усиления функциональных возможностей золя в его состав могут быть введены и крахмалы, и другие полисахариды. Для использования в настоящем изобретении пригоден как первичный, так и вторичный, третичный или четвертичный катионный крахмал. При этом четвертичный аммониевый крахмал является катионным в растворах как с высоким, так и с низким значением pH, тогда как первичный, вторичный и третичный аммониевые крахмалы являются катионными только в растворах с низким значением pH. Следовательно, разные типы катионного крахмала могут подходить для разных применений. Золи, которые включают один или несколько крахмалов или катионных крахмалов, могут быть водонепроницаемыми, и/или маслонепроницаемыми, и/или паронепроницаемыми, и/или газонепроницаемыми, и/или противомикробными, и/или гидрофобными, и/или олеофобными, и/или предохраняющими от гниения, и/или предохраняющими от биологического обрастания, и/или предохраняющими от коррозии и загрязнения, и/или противоотражательными. В частности, было обнаружено, что четвертичный аммониевый крахмал особенно эффективен для придания золю противомикробных свойств. В общих чертах, противомикробные золи могут быть антибактериальными, и/или противогрибковыми, и/или противовирусными, и/или препятствующими развитию водорослей, и/или противопаразитарными. Было также показано, что содержащие крахмалы золи эффективны в подавлении роста *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* и *Enterococcus hirae*.

[0018] Мука, подходящая для использования в настоящем изобретении, включает положительно или отрицательно заряженную муку растительного происхождения и ее синтетические и производные эквиваленты. В зависимости от желаемых свойств золя, может быть использована и нейтральная мука. В некоторых примерах для усиления функциональных возможностей золя в его состав могут быть введены разные виды муки. В зависимости от желаемых свойств и функциональных возможностей золя, мука в его составе может сочетаться с одним или несколькими дополнительными полисахаридами или замещаться ими. Мука растительного происхождения, как правило, представляет собой тонко измельченную форму определенной ткани растений, а именно, зерна. По биохимическому составу мука содержит целый ряд ингредиентов, включая белки, жиры, сахара, крахмалы, аминокислоты, витамины и микроэлементы. Конкретный состав муки зависит от состава зерна, из которого она была получена. В частности, овсяная мука может содержать больше целлюлозы, чем пшеничная. Примеры составов различных видов растительной муки, которые можно использовать в золях по настоящему изобретению, представлены в Табл. 1. Это может быть овсяная, ячменная, ржаная, пшеничная, гречишная, рисовая, бамбуковая, чечевичная, нутовая, гороховая, кукурузная мука или их смесь в любом сочетании. С мукой можно использовать другие порошковые материалы растительного происхождения, включая крахмал, гемицеллюлозу, целлюлозу, лигнин и другие полисахариды.

Таблица 1 Примеры составов муки, полученной из различных растений

	Крахмал (вес. %)	Гемицеллюлоза (вес. %)	Целлюлоза (вес. %)	Лигнин (вес. %)	Белок (вес. %)	Зольный остаток (вес. %)
Овсяная	45-50	10-15	5-10	2-7	10-15	0-5
Ячменная	50-60	8-12	0-5	0-5	10-15	0-5
Ржаная	60-65	8-12	0-5	0-5	10-15	0-5
Пшеничная	65-70	6-10	0-5	0-5	10-15	0-5
Рисовая	60-80	10-15	5-10	2-7	5-10	5-25
Бамбуковая	5-15	20-30	40-50	15-25	0-5	0-5
Чечевичная	5-50	0-5	0-5	0-5	20-30	0-5
Нутовая	20-30	0-5	0-8	0-5	15-35	0-5
Гороховая	22-45	0-10	0-10	0-10	10-25	0-5
Кукурузная	65-85	0-10	0-5	0-5	5-15	0-5

[0019] В большинстве случаев мука растительного происхождения, которую можно использовать в золях по настоящему изобретению, может содержать от 5 до 85 вес. % крахмала, возможно в сочетании с 0-30 вес. % гемицеллюлозы, от 0 до 50 вес. % целлюлозы, от 0 до 25 вес. % лигнина, от 0 до 35 вес. % белка и от 0 до 25 вес. % зольного остатка. Другие виды подходящей муки могут содержать от 20 до 80 вес. % крахмала, допустимо в сочетании с 5-30 вес. % гемицеллюлозы, от 0 до 50 вес. % целлюлозы, от 0 до 25 вес. % лигнина, от 0 до 35 вес. % белка и от 0 до 25 вес. % зольного остатка. Также подходят виды муки, содержащие от 45 до 80 вес. % крахмала, иногда в сочетании с 5-30 вес. % гемицеллюлозы, от 0 до 50 вес. % целлюлозы, от 0 до 25 вес. % лигнина, от 0 до 35 вес. % белка и от 0 до 25 вес. % зольного остатка. Еще одни виды муки, которые могут подходить для зольных по настоящему изобретению, содержат от 45 до 70 вес. % крахмала, в некоторых случаях связанного с 5-15 вес. % гемицеллюлозы, от 0 до 10 вес. % целлюлозы, от 0 до 7 вес. % лигнина, от 10 до 15 вес. % белка и от 0 до 5 вес. % зольного остатка. В определенных случаях подходит мука, содержащая от 20 до 70 вес. % крахмала, который может быть связан с 0-15 вес. % гемицеллюлозы, от 0 до 10 вес. % целлюлозы, от 0 до 10 вес. % лигнина, от 5 до 35 вес. % белка и от 0 до 25 вес. % зольного остатка. Вместо этого или вместе с этим, подходящими можно считать виды муки, содержащие от 45 до 70 вес. % крахмала, иногда в сочетании с 5-15 вес. % гемицеллюлозы, от 0 до 10 вес. % целлюлозы, от 0 до 10 вес. % лигнина, от 5 до 15 вес. % белка и от 0 до 10 вес. % зольного остатка. Кроме того, мука, которая может подходить для зольных по настоящему изобретению, может содержать от 45 до 85 вес. % крахмала, в некоторых случаях связанного с 0-15 вес. % гемицеллюлозы, от 0 до 10 вес. % целлюлозы, от 0 до 10 вес. % лигнина, от 0 до 15 вес. % белка и от 0 до 10 вес. % зольного остатка.

[0020] Золи, содержащие один или несколько видов муки, могут быть водонепроницаемыми, и/или маслонепроницаемыми, и/или паронепроницаемыми, и/или газонепроницаемыми, и/или гидрофобными, и/или термически устойчивыми, и/или оптически прозрачными, и/или олеофобными, и/или предохраняющими от гниения, и/или предохраняющими от коррозии и загрязнения, и/или противоотражательными. В частности, было обнаружено, что покрытия из зольных, содержащих один или несколько видов муки, демонстрируют гибкость и долговечность при использовании. Так, покрытия из золя с одним или несколькими видами муки сохраняют непроницаемость и/или иные функциональные барьерные свойства, даже когда поверхности, на которых они сформированы, деформируются, изгибаются или подвергаются иным механическим или термическим нагрузкам. Была также подтверждена термостойкость мучных зольных покрытий. Например, нагрев покрытий

из мучного золя до температур свыше 200°C не приводит к заметному ухудшению их водонепроницаемости. Более того, мучные зольные покрытия могут придавать механическую и/или термическую устойчивость другим нанесенным на них покрытиям. В тех случаях, когда на одно и то же изделие нужно нанести несколько зольных покрытий, золь на основе муки может быть использован как функциональная грунтовка. Было продемонстрировано, что в подобных случаях нанесение на изделие мучного золя повышает стойкость к растрескиванию и разрушению под напряжением зольных покрытий, нанесенных поверх мучного. Было также показано, что другие зольные покрытия, нанесенные поверх мучного, приобретают стойкость к повышенным температурам и деформациям поверхности, на которую они были нанесены.

[0021] Из описанных здесь зольей могут быть получены функциональные или многофункциональные порошки. Подходящие способы получения порошков включают сушку зольей при комнатной температуре с последующим измельчением сухого коржа до состояния порошка; обжиг зольей с образованием сухого продукта с последующим его измельчением до состояния порошка; центрифугирование зольей с получением порошка путем седиментации; другие способы комбинированного смешивания, встряхивания и разделения, обработку зольей ультразвуком для получения частиц порошка одинакового размера и комбинации таких способов.

[0022] Полученные порошки могут иметь одну или несколько функциональных характеристик покрытия, которое в противном случае было бы сформировано из золя. Порошки как таковые могут быть противомикробными, и/или гидрофобными, и/или олеофобными, и/или предохраняющими от гниения, и/или предохраняющими от биологического обрастания, и/или предохраняющими от коррозии и загрязнения, и/или противоотражательными, и/или имеющими любое другое свойство, обеспечиваемое золем, из которого образован порошок. В общих чертах, противомикробные порошки могут быть антибактериальными, и/или противогрибковыми, и/или противовирусными, и/или препятствующими развитию водорослей, и/или противопаразитарными.

[0023] Порошок можно восстановить в форме золя путем добавления соответствующего растворителя. Затем восстановленный золь можно использовать способом, описанным здесь для зольей по настоящему изобретению. Срок хранения порошков без заметного ухудшения или потери функциональности может составлять 2 года, 18 месяцев, 12 месяцев, 6 месяцев, 1 месяц, 2 недели или 1 неделю. Для конечного пользователя работа с сухими порошковыми зольями может иметь целый ряд

преимуществ, включая снижение транспортных расходов, уменьшение подлежащего хранению объема и повышенная стабильность свойств при долгом хранении.

[0024] Порошковые золи могут быть использованы в качестве дополнительного многофункционального компонента при производстве изделий из дерева, ткани, кожи, металлов (в том числе сплавов); бетона, картона, бумаги, пластика, биопластика, стекла, керамики, песка, кирпича, электронных деталей, наполнителей, мрамора, красок, пигментов, клеящих веществ, паст и всевозможных их комбинаций, включая композиты и биокompозиты. Такие золи могут выпускаться в форме молекул (в частности, малых молекул в желатиновых капсулах для доставки лекарственных средств), тонких пленок, частиц, волокон, листов, паст, жидкостей и их комбинаций. Кроме того, порошки из наночастиц могут быть использованы суспендированы в растворителе с получением суспензии для нанесения многофункциональных нанопокровов. Разумеется, золи по настоящему изобретению можно также использовать в качестве жидких дополнительных компонентов в тех случаях, когда это целесообразно. Например, жидкий или порошкообразный золь, при необходимости содержащий одну или несколько функциональных добавок, может быть добавлен в качестве дополнительного компонента к материалу или технологическому сырью, которое впоследствии будет использовано для создания защитной пленки или биопленки на одном или нескольких продуктах. В подобном случае жидкий или порошкообразный золь может придавать покрытию, например, водонепроницаемость или другие характеристики, которые обычно достигаются путем введения в материал или технологическое сырье синтетических полимеров в форме пластмасс, микропластиков или природных полимеров, которым путем химического синтеза приданы новые функциональные возможности. С помощью золя же можно сформировать водонепроницаемую пленку или биопленку, практически не содержащую пластиков или микропластиков. В других подобных случаях жидкий или порошкообразный золь можно использовать как добавку к пластику или биопластику для придания желаемой функциональности пластиковой или биопластической матрице при одновременном снижении доли углеводородных материалов, необходимой для создания заданного объема пластика или биопластика.

[0025] Золи по настоящему изобретению и полученные из них порошки можно применять для реализации одной или нескольких функций в различных прикладных задачах. Золи могут использоваться при производстве продуктов, используемых в ряде таких отраслей, как автомобилестроение, машиностроение, строительство, авиация, кораблестроение, оборонная промышленность, электроника (включая фотозлектронику

и датчики), энергетика (включая батареи, аккумуляторы и возобновляемые источники энергии), фотоника, пищевая промышленность, медицина, товары для дома, бумажная промышленность, производство клеящих веществ, внутренняя или наружная отделка интерьера, ремонт жилых помещений, технологии 3D-печати, нефтегазовый сектор, разделение и очистка, мода и косметика. Золи могут быть использованы при производстве изделий из дерева, ткани, кожи, металлов (в том числе сплавов); бетона, картона, бумаги, пластика, биопластика, стекла, керамики, песка, кирпича, электронных деталей, мрамора, земли, красок и их комбинаций, включая композиты и биокompозиты. Золи по настоящему изобретению могут быть добавлены к существующим составам для придания им дополнительной функциональности. Например, золи по настоящему изобретению можно добавить к существующим составам для создания противомикробного, и/или гидрофобного, и/или олеофобного эффекта, и/или защиты от гниения, и/или биологического обрастания, и/или защиты от коррозии и загрязнения, и/или улучшенную адгезию, и/или противотражательную способность. Следовательно, золи по настоящему изобретению можно использовать как дополнительный компонент состава покрытия. Например, золи или порошки, полученные из золей, могут быть добавлены к одному или нескольким составам покрытия для придания одного или нескольких новых свойств тому покрытию, которое было сформировано из состава с золом или зольным порошком. Золи или зольные порошки могут, таким образом, изменять водонепроницаемость, и/или маслонепроницаемость, и/или паронепроницаемость, и/или газонепроницаемость, и/или гидрофобность, и/или тепловую устойчивость, и/или оптическую прозрачность, и/или олеофобность, и/или защиту от гниения, и/или защиту от коррозии и загрязнения, и/или противотражающую способность, и/или износостойкость, и/или адгезионные свойства покрытия. Покрытие, к которому добавлен золь или зольный порошок, можно наносить поверх уже имеющегося покрытия. Например, продукт может быть покрыт золом, а потом покрыт еще каким-либо одним или несколькими покрытиями, содержащими в качестве дополнительного компонента один или несколько золей или зольных порошков.

[0026] Когда золь используется для формирования покрытия на изделии, это изделие может представлять собой одну или несколько частиц, волокон, формованных заготовок (правильной или неправильной формы), листов, молекул (как, например, малые молекулы в желатиновых капсулах для доставки лекарственных средств) и их комбинации. Предназначенные для покрытия золом изделия могут быть проницаемыми или пористыми или, наоборот, непроницаемыми или беспористыми. Примером беспористого и непроницаемого изделия может служить металлический или стеклянный лист. Изделия с покрытиями могут составлять часть вторичного продукта

или использоваться в производстве вторичного продукта, т.е. вторичные продукты могут включать изделия с покрытиями по настоящему изобретению и тем самым получать от золь новую функциональность. Например, изделия с покрытиями могут представлять собой частицы или волокна, которые используются при производстве композитных изделий, и тогда эти композитные изделия могут стать противомикробными, и/или гидрофобными, и/или олеофобными, и/или предохраняющими от гниения, и/или предохраняющими от биологического обрастания, и/или предохраняющими от коррозии и загрязнения, и/или противоотражательными. Изделия с покрытиями могут также повышать адгезию и/или прочность композитных или биокompозитных изделий. В качестве конкретных примеров первичных и вторичных изделий с покрытиями можно указать упаковочные материалы (например, упаковку продуктов питания и напитков, лекарств, косметики, батареек, электронных устройств), медицинские изделия, резервуары для жидкостей, кухонную утварь и принадлежности, тканые изделия и любые другие изделия, которые нуждаются в непроницаемом, противомикробном или ином функциональном покрытии.

[0027] Ниже изобретение будет описано более подробно со ссылками на некоторые конкретные примеры, в которых описанные здесь золи будут использованы для придания одной или нескольких новых характеристик волокнистому изделию. Волокнистое изделие состоит из волокон, прядей, нитей, полос или любых других аналогичных структурных элементов. Например, в число волокнистых изделий, на которых можно применить один или несколько описанных в настоящем документе золь, можно включить целлюлозу (целлюлозную суспензию, влажную, воздушно-сухую или сухую бумажную массу), бумагу, картон, панели, ткани, одежду, тканые материалы и их комбинации, включая волокнистые композиты и биокompозиты. Содержащие золь по настоящему изобретению или покрытые им волокнистые изделия могут находить применение, в частности, в качестве первичной, вторичной или третичной упаковки для пищевых продуктов и напитков, электроники (включая фотоэлектронику и датчики), продукции машиностроения, бытовой техники, косметики, медицинских изделий, лекарств, модных товаров, косметики, средств личной гигиены, товаров для дома (например, вешалок для одежды или корзин для бумаги), товаров для ремонта, отделки и украшения дома, а также продукции автомобилестроения, авиастроения, кораблестроения, оборонной и строительной промышленности. Такая упаковка в форме тары хорошо подходит для расфасовки пищевых продуктов и напитков, поскольку придаваемые золем гидрофобные, и/или олеофобные, и/или предохраняющие от коррозии и загрязнения свойства позволяют создавать прочные емкости, не допускающие утечек жидкости.

[0028] Золи, подлежащие нанесению на волокнистые изделия, можно формировать заодно с изделиями. Если, например, золь наносить на волокнистое изделие во время его формования, то такая функция золя, как водонепроницаемость, будет придана волокнистому изделию уже на стадии его изготовления в один прием. В указанном случае золь наносят на волокнистое изделие по мере формирования самого изделия и по мере образования золя. Но можно готовить золи по настоящему изобретению отдельно от волокнистого изделия, и только потом наносить на него с получением в итоге обработанного золем продукта. В указанном случае золь наносят на волокнистое изделие после образования золя. Предварительно сформированный золь можно наносить на волокнистое изделие с целью придания ему водонепроницаемости либо в две стадии (стадия приготовления золя, затем комбинированная стадия формования волокнистого изделия с одновременным нанесением золя), либо в три стадии (стадия приготовления золя, затем стадия формования волокнистого изделия, и лишь затем стадия нанесения золя). Предварительно приготовленный золь можно вносить как во время приготовления суспензии целлюлозы, сухой или воздушно-сухой бумажной массы, так и при формовании бумаги, картона, панелей, волокнистых изделий, волокнистых биокomпозитов или их комбинаций. Но можно вносить предварительно приготовленный золь и после приготовления суспензии целлюлозы, сухой или воздушно-сухой бумажной массы, а также формования бумаги, картона, панелей, волокнистых изделий, волокнистых биокomпозитов или их комбинаций. Следует подчеркнуть, что если золь используется для придания водонепроницаемости волокнистому изделию, то водонепроницаемая бумага, картон, панель, композитные или биокomпозитные изделия могут быть сформованы из водонепроницаемой суспензии целлюлозы, сухой или воздушно-сухой бумажной массы в одну, две или три стадии. Более того, внесение золя по настоящему изобретению позволяет формовать водонепроницаемую бумагу, картон, панели, композитные или биокomпозитные изделия, которые обычно требуют для этой цели введения специальных связующих. Следовательно, водонепроницаемые волокнистые изделия могут быть получены в отсутствие связующих, которые обычно требуются при их изготовлении. В частности, введение золя по настоящему изобретению в суспензию целлюлозы, сухую или воздушно-сухую бумажную массу позволяет формовать непроницаемый для воды картон или бумагу без каких-либо дополнительных связующих веществ.

[0029] Золи, используемые в соответствии с настоящим изобретением, могут быть нанесены на волокнистые изделия путем напыления золя на изделие, замачивания изделия в золе, погружения изделия в золь, нанесения золя на изделие валиком, кистью

или щеткой, пропитки изделия золев путем набивки, выдавливания золя на изделие, полива изделия золев, использования щелевых технологий нанесения покрытий, смешивания золя или зольного порошка с волоконной шихтой, и различными комбинациями этих способов. В случае нанесения золя на поверхность волокнистого изделия его можно наносить как на всю поверхность, так и только на часть поверхности.

[0030] Золи по настоящему изобретению могут быть нанесены на изделие, например, на волокнистое изделие, с целью образования базового покрытия, на которое затем будут нанесены дополнительные покрытия. Но можно, наоборот, наносить золь поверх имеющегося на изделии покрытия. В частности, золь можно нанести на волокнистое изделие поверх существующего базового покрытия с целью формирования наружного покрытия. Базовое или наружное зольное покрытие может быть оптически прозрачным, и/или газонепроницаемым, и/или гидрофобным, и/или олеофобным, и/или предохраняющим от коррозии и загрязнения, и/или противоотражательным.

[0031] В некоторых других конкретных случаях золи могут использоваться для гидроизоляции электронных схем, например, печатных плат, с целью образования водонепроницаемого барьера, который предотвращал бы повреждение плат водой или другими жидкостями. Золи могут придавать печатным платам и другие преимущества, такие как защита от вредных химических веществ или стойкость к истиранию, а также улучшенные диэлектрические свойства. На печатные платы золи можно наносить описанными выше способами. Еще одним примером применения золь может служить покрытие металлических поверхностей для защиты их от коррозии или для предотвращения отражения от них света.

ПРИМЕРЫ

[0032] Настоящее изобретение может стать более понятным при рассмотрении нижеследующих примеров. Все химические реактивы использовали в состоянии поставки без дополнительной очистки.

[0033] Примеры с 1 по 18 иллюстрируют различные способы приготовления золь.

Пример 1 Приготовление золя:

[0034] Тетразилоксисилан (100%; 5,5 мл) по каплям добавляли к смеси этанола (7 мл) и разбавленной соляной кислоты HCl (0,1 М; 1,7 мл). Полученный раствор перемешивали в течение приблизительно 40 часов до образования золя.

Пример 2 Приготовление золя:

[0035] Этоксид титана (IV) (100%; 5,5 мл) по каплям добавляли к смеси этанола (7 мл) и разбавленной соляной кислоты HCl (0,1 М; 1,7 мл). Полученный раствор перемешивали в течение приблизительно 2 часов до образования золя.

Пример 3 Приготовление золя:

[0036] Метилтриэтилоксисилан (100%; 7,5 мл) по каплям добавляли к смеси этанола (15 мл) и разбавленной соляной кислоты HCl (0,1 М; 2 мл). Полученный раствор перемешивали в течение приблизительно 1 часа до образования золя.

Пример 4 Приготовление золя:

[0037] Изопропоксид титана (IV) (9 г) добавляли к смеси этанола (6,5 мл) и разбавленной соляной кислоты HCl (0,1 М; 1,8 мл). Смесь перемешивали в течение приблизительно 30 минут до образования золя.

Пример 5 Приготовление золя:

[0038] Изопропоксид циркония (8,5 г) добавляли к смеси этанола (6,3 мл) и разбавленной соляной кислоты HCl (0,1 М; 1,6 мл). Смесь перемешивали в течение приблизительно 1 часа до образования золя.

Пример 6 Приготовление золя:

[0039] Метилтриэтилоксисилан (100%; 5,8 мл) по каплям добавляли к смеси этанола (6,2 мл) и водного раствора NaOH (0,1 М; 1,5 мл). Раствор перемешивали в течение приблизительно 30 минут до образования золя.

Пример 7 Приготовление золя:

[0040] Изопропоксид алюминия (9,2 г) добавляли к смеси этанола (6,5 мл) и разбавленной соляной кислоты HCl (0,1 М; 1,6 мл). Смесь перемешивали в течение приблизительно 1 часа до образования золя.

Пример 8 Приготовление золя:

[0041] Смесь прекурсоров алкоксида кремния (5 мл), состоящая из 50% тетраэтилоксисилана и 50% метилтриэтилоксисилана, добавляли по каплям к смеси

этанола (10 мл) и водного раствора NaOH (0,1 М; 2 мл). Раствор перемешивали в течение приблизительно 30 минут до образования золя.

Пример 9 Приготовление золя:

[0042] Раствор А: этоксид титана (IV) (5 мл) добавляли по каплям к этанолу (10 мл). Раствор В: 5 мл раствора А добавляли к смеси прекурсора алкоксида кремния (5,2 мл), состоявшей из 50% тетраэтилоксисилана и 50% фенилтриэтоксисилана. Полученную смесь по каплям добавляли к смеси этанола (8,2 мл) и разбавленной соляной кислоты HCl (0,1 М; 1,8 мл). Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение приблизительно 1 часа до образования золя.

Пример 10 Приготовление золя:

[0043] Смесь прекурсоров алкоксида кремния (5,2 мл), состоящую из 50% тетраэтоксисилана и 50% фенилтриэтоксисилана, добавляли по каплям к смеси этанола (10 мл) и разбавленной соляной кислоты HCl (0,1 М; 2 мл). Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение приблизительно 6 часов до образования золя.

Пример 11 Приготовление золя:

[0044] Катионный крахмал (CS; 7 мг) диспергировали в смеси этанола (10 мл) и разбавленной соляной кислоты HCl (0,1 М; 1,6 мл) с получением раствора с pH 2. К этому раствору при постоянном перемешивании по каплям добавляли прекурсор алкоксида кремния (5,2 мл), состоявший из 100% тетраэтилоксисилана, после чего перемешивание продолжали еще в течение 8 часов.

Пример 12 Приготовление золя:

[0045] Катионный крахмал (CS; 7 мг) диспергировали в смеси этанола (10 мл) и разбавленной соляной кислоты HCl (0,1 М; 1,6 мл) с получением раствора с pH 2. К этому раствору при постоянном перемешивании по каплям добавляли прекурсор алкоксида кремния (5,2 мл), состоявший из 100% метилтриэтилоксисилана, после чего перемешивание продолжали еще в течение 2 часов.

Пример 13 Приготовление золя:

[0046] Хитозан (6 мг) диспергировали в смеси этанола (12 мл) и разбавленной соляной кислоты HCl (0,1 М; 2 мл) с получением раствора с pH 2. К этому раствору при постоянном перемешивании по каплям добавляли смесь прекурсоров алкоксида

кремния (6 мл), состоявшую из 50% тетраэтоксисилана и 50% фенилтриэтоксисилана, после чего перемешивание продолжали еще в течение 1,5 часов.

Пример 14 Приготовление золя:

[0047] Пшеничную муку (7 мг) диспергировали в смеси этанола (8 мл) и водного раствора NaOH (0,1 М; 2 мл) с получением раствора с pH 13. К этому раствору при постоянном перемешивании по каплям добавляли смесь прекурсоров алкоксида кремния (5,2 мл), состоявшую из 50% тетраэтилоксисилана и 50% метилтриэтилоксисилана, после чего перемешивание продолжали еще в течение 30 минут.

Пример 15 Приготовление золя:

[0048] Катионный крахмал (CS; 5 мг) диспергировали в смеси этанола (10 мл) и водного раствора NaOH (0,1 М; 1,5 мл) с получением раствора с pH 13. К этому раствору при постоянном перемешивании по каплям добавляли метилтриэтилоксисилан (5,2 мл), после чего перемешивание продолжали еще в течение 20 минут.

Пример 16 Приготовление золя:

[0049] Пшеничную муку (5 мг) диспергировали в смеси этанола (6 мл), водного раствора NaOH (0,1 М; 1 мл) и метилтриэтоксисилана (1 мл) с получением раствора с pH 13. К этому раствору при постоянном перемешивании по каплям добавляли смесь алкоксидов кремния (1 мл), состоявшую из 50% тетраэтоксисилана и 50% фенилтриэтоксисилана, после чего перемешивание продолжали еще в течение 30 минут.

Пример 17 Приготовление золя:

[0050] Катионный крахмал (CS; 5 мг) диспергировали в смеси этанола (7,6 мл) и разбавленной соляной кислоты HCl (0,1 М; 1,6 мл) с получением раствора с pH 2. К этому раствору при постоянном перемешивании по каплям добавляли смесь прекурсоров алкоксида кремния (5,2 мл), состоявшую из 50% тетраэтилоксисилана и 50% фенилтриэтоксисилана, после чего перемешивание продолжали еще в течение 1 часа.

Пример 18 Приготовление золя:

[0051] Пшеничную муку (5 мг) диспергировали в смеси этанола (6 мл), водного раствора NaOH (0,1 М; 1 мл) и метилтриэтоксисилана (1 мл) с получением раствора с pH 13. К

этому раствору при постоянном перемешивании по каплям добавляли триэтилоксисилан (1 мл), после чего перемешивание продолжали еще в течение 1 часа.

Пример 19 Приготовление золя:

[0052] Пшеничную муку (5 мг) диспергировали в смеси этанола (6 мл), водного раствора NaOH (0,1 М; 1 мл) и метилтриэтоксисилана (1 мл) с получением раствора с pH 13. К этому раствору при постоянном перемешивании по каплям добавляли смесь алкоксидов кремния (1 мл), состоявшую из 50% тетраэтилоксисилана и 50% фенилтриэтоксисилана, после чего перемешивание продолжали еще в течение 1 часа.

[0053] Примеры 20 и 21 иллюстрируют способы, с помощью которых из золя может быть получен порошок.

Пример 20 Приготовление порошка:

[0054] Катионный крахмал (CS; 5 мг) диспергировали в смеси этанола (7,2 мл) и водного раствора NaOH (0,1 М; 1,6 мл) с получением раствора с pH 13. К этому раствору при постоянном перемешивании по каплям добавляли смесь прекурсоров алкоксида кремния (5,2 мл), состоящую из 50% тетраэтилоксисилана и 50% метилтриэтилоксисилана, после чего перемешивание продолжали еще в течение 1 часа. Затем раствор центрифугировали в течение 5 минут и оставили сушиться при комнатной температуре до состояния белого порошка.

Пример 21 Приготовление порошка:

[0055] Катионный крахмал (CS; 5 мг) диспергировали в смеси этанола (7,2 мл) и водного раствора NaOH (0,1 М; 1,6 мл) с получением раствора с pH 13. К этому раствору при постоянном перемешивании по каплям добавляли метилтриэтилоксисилан (5,2 мл), после чего перемешивание продолжали еще в течение 1 часа. Затем раствор центрифугировали в течение 5 минут и оставили сушиться при комнатной температуре до состояния белого порошка.

[0056] Примеры с 22 по 43 иллюстрируют нанесение золь на различные изделия и использование их для придания различным материалам одной или нескольких функциональных характеристик.

Пример 22 Покрытие на ДСП:

[0057] Кусок древесно-стружечной плиты (ДСП) был покрыт золом, приготовленным в примере 17, путем погружения его вручную в золу на 2 минуты и сушки при 40°C в течение 1 часа. Затем образец с покрытием был выдержан для затвердевания при комнатной температуре в течение трех недель. После этого образец с покрытием был выставлен на улицу зимой на один месяц рядом с куском ДСП без покрытия. По истечении этого срока образцы были занесены в помещение и оставлены для просушки при комнатной температуре на 3 недели, а затем подвергнуты визуальному сравнению. Кусок древесно-стружечной плиты без покрытия разбух из-за поглощения воды по сравнению с куском с покрытием, что также привело к увеличению пористости. Кроме того, на куске ДСП без покрытия обнаружено развитие грибка, на куске ДСП с покрытием его не было.

Пример 23 Покрытие на бумаге:

[0058] Лист бумаги формата А4 был покрыт золом, приготовленным в примере 17, путем напыления золя на бумагу и сушки бумаги в течение 30 минут при 40°C. Бумага с покрытием была выдержана при комнатной температуре в течение 3 недель, а затем проверена на водонепроницаемость как в горячей (только что вскипяченной, с расчетной температурой около 90°C), так и в холодной (с расчетной температурой 20°C) воде. Бумага с покрытием оказалась непроницаемой как для горячей, так и для холодной воды. Никакого просачивания воды сквозь бумагу с покрытием не обнаружено.

Пример 24 Покрытие на алюминии:

[0059] Кусок алюминия был загрунтован, а затем покрыт золом, приготовленным в примере 17. Алюминий с покрытием и контрольный образец алюминия без покрытия были подвергнуты испытаниям на антибактериальную активность в отношении видов *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* по методике, регламентированной стандартом ISO 22196:2011. Испытания на антибактериальную активность проводились в коммерческой лаборатории международной группы лабораторий Eurofins®. Сравнение экспериментальных данных по образцам алюминия с покрытием и без покрытия продемонстрировало уменьшение логарифма числа жизнеспособных микроорганизмов 1,31 в случае *Escherichia coli* и 1,12 в случае *Staphylococcus aureus*.

Пример 25 Покрытие на бумажном стаканчике:

[0060] Проницаемый бумажный стаканчик был покрыт золом, приготовленным в примере 15. В стаканчик с покрытием было помещено молочное мороженое и выдержано при комнатной температуре до частичного таяния. Стаканчик с покрытием

был осмотрен снаружи на предмет следов просачивания или утечки. Никаких следов замечено не было. После этого стаканчик с покрытием и мороженым был помещен на 3 дня в морозильную камеру с температурой около -18°C , а затем извлечен и выдержан ночь при комнатной температуре, чтобы мороженое успело полностью растаять. Стаканчик с покрытием был снова осмотрен снаружи на предмет следов просачивания или утечки. Никаких следов замечено не было. Стаканчик с покрытием и мороженым был возвращен в морозильную камеру, и весь цикл повторен еще раз. По завершении мороженое было выброшено, а бумажный стаканчик с покрытием исследован на предмет проникновения жидкости в бумажную основу. Никаких признаков проникновения жидкости в бумагу не обнаружено.

Пример 26 Покрытие на картонном стакане:

[0061] Формованный из первичной волокнистой массы стакан был покрыта золев, приготовленным в примере 12. В стакан с покрытием была помещена лапша быстрого приготовления и залито 300 мл кипятка (с расчетной температурой около 90°C). Лапша была размешана в воде, и стакан помещен в микроволновую печь мощностью 850 Вт на 2 минуты. Затем стакан был извлечен из микроволновой печи, и содержимое перемешано еще раз. Когда стакан и его содержимое остыли до комнатной температуры, стакан был осмотрен на предмет проникновения жидкости в волокна картона. Никакого проникновения и утечек замечено не было.

Пример 27 Покрытие на картонном стакане:

[0062] Формованный из первичной волокнистой массы стакан был покрыта золев, приготовленным в примере 12. Стакан с покрытием был помещен в печь при 220°C на 30 минут, затем извлечен и охлажден до комнатной температуры. В стакан засыпано 2,5 г растворимого кофе и залито 250 мл кипятка (с расчетной температурой около 90°C). Кофе было выдержано в стакане в течение 30 минут, после чего вылит, а стакан осмотрен на предмет проникновения кофе в картон или других утечек. Никакого проникновения и утечек не замечено.

[0063] Для сравнения 2,5 г растворимого кофе и 250 мл кипятка (с расчетной температурой около 90°C) было помещено в одноразовый стаканчик для кофе и выдержано в нем в течение тех же 30 минут. Затем кофе был вылит, и внутренняя поверхность часть одноразового стаканчика для кофе и картонного стакана с покрытием подвергнута сравнительной оценке на предмет загрязнения остатками кофе. Картонный стакан с покрытием продемонстрировал примерно на 50% меньшую интенсивность загрязнения по сравнению с одноразовым стаканчиком для кофе.

Пример 28 Клей:

[0064] Приготовленный в примере 17 золь был смешан в качестве добавки с поливинилацетатным клеем в количестве 5 вес. %. Липкость и адгезионную способность полученного клея измеряли в сравнении с клеем без золя. Клей с добавкой золя продемонстрировал повышенную адгезионную способность по сравнению с клеем без золя.

[0065] После этого была выполнена сравнительная оценка растворимости описанных выше клеящих составов в воде. Клей без золя после погружения в воду на 30 минут полностью растворился в ней, а клей, содержащий зольную добавку, не растворился.

Пример 29 Покрытие на бронзе:

[0066] На лист из фосфористой бронзы было нанесено покрытие путем погружения его вручную на 1 минуту в золь, приготовленный в примере 18, и сушки сначала при комнатной температуре в течение 5 минут, а потом при 60°C в течение 20 минут. Затем поверх зольного покрытия было нанесено функциональное покрытие и просушено при 60°C. Образец с покрытием был выдержан для затвердевания в течение трех недель. Затем бронзовый лист с покрытием отжигали при 200°C в течение 1 часа. После остывания листа он был согнут, как показано на Фиг. 3А, чтобы убедиться, что покрытие не растрескалось, и проверен на гидрофобность путем капания воды на участки с покрытием и без него и визуального изучения образовавшихся капель, как показано на Фиг. 3В и 3С. Капли воды на участках бронзы без покрытия, как показано на Фиг. 3В, имели малый краевой угол, указывающий на хорошее смачивание и, следовательно, плохую гидрофобность, тогда как капли на участках с покрытиями, как показано на Фиг. 3С, имели больший краевой угол, указывающий на неполное смачивание и, следовательно, хорошую гидрофобность.

[0067] Еще на один лист фосфористой бронзы было нанесено только функциональное покрытие с сушкой при 60°C и последующим отжигом при 200°C в течение 1 часа. После остывания листа он был согнут, чтобы убедиться, что покрытие не растрескалось. Покрытие этого второго бронзового листа (без нанесения золя, приготовленного в примере 18) обнаружило растрескивание по всей поверхности.

Пример 30 Покрытие на бумаге:

[0068] Лист бумаги формата А4 был покрыт золем, приготовленным в примере 18, путем напыления золя на бумагу и сушки бумаги в течение 30 минут при 40°C. Бумага с

покрытием была выдержана при комнатной температуре в течение 1 недели, а затем проверена на водонепроницаемость как в горячей (только что вскипяченной, с расчетной температурой около 90°C), так и в холодной (с расчетной температурой 20°C) воде. Бумага с покрытием оказалась непроницаемой как для горячей, так и для холодной воды. Никакого просачивания воды сквозь бумагу с покрытием не обнаружено.

Пример 31 Покрытие на алюминии:

[0069] Плоский кусок алюминия был покрыт золем, приготовленным в примере 18. Покрытый золем алюминий был высушен в течение 5 минут при комнатной температуре, а затем в течение 20 минут при 60°C. Затем как на алюминий, покрытый золем, так и на контрольный образец алюминия без покрытия было нанесено функциональное покрытие, и оба образца были выдержаны при комнатной температуре в течение трех недель. После этого алюминиевые образцы были изогнуты и проверены на предмет растрескивания или повреждения покрытия. Оказалось, что ни один из образцов не имеет видимых дефектов. Тогда оба образца были отожжены в печи при 250°C в течение 30 минут. После извлечения из печи оба образца снова были изогнуты и обследованы на предмет растрескивания покрытий. На образце с зольным покрытием растрескивания или иных повреждений покрытия не наблюдалось. На контрольном же образце без зольного покрытия наблюдалось растрескивание и потеря функциональности практически по всей поверхности.

Пример 32 Покрытие на бумажном стаканчике:

[0070] Проницаемый бумажный стаканчик был покрыт золем, приготовленным в примере 14. В стаканчик с покрытием было помещено молочное мороженое и выдержано при комнатной температуре до частичного таяния. Стаканчик с покрытием был осмотрен снаружи на предмет следов просачивания или утечки. Никаких следов замечено не было. После этого стаканчик с покрытием и мороженым был помещен на 3 дня в морозильную камеру с температурой около -18°C, а затем извлечен и выдержан ночь при комнатной температуре, чтобы мороженое успело полностью растаять. Стаканчик с покрытием был снова осмотрен снаружи на предмет следов просачивания или утечки. Никаких следов замечено не было. Стаканчик с покрытием и мороженым был возвращен в морозильную камеру, и весь цикл повторен еще раз. По завершении мороженое было выброшено, а бумажный стаканчик с покрытием исследован на предмет проникновения жидкости в бумажную основу. Никаких признаков проникновения жидкости в бумагу не обнаружено.

Пример 33 Покрытие на древесном волокне:

[0071] Золь из примера 16 был нанесен на два проницаемых цветочных горшка из первичного грубого древесного волокна. В первый горшок было залито 300 мл кипятка (с расчетной температурой 90°C), а во второй — 300 мл холодной воды (с расчетной температурой 7°C). Вода была выдержана в горшках с зольным покрытием в течение 2 часов. Затем горшки и воду проверили на предмет проникновения жидкости в массу волокна. Никакого проникновения и утечек замечено не было.

Пример 34 Покрытие ткани:

[0072] На бытовую тканевую оконную штору был нанесен золь, приготовленный в примере 19. На штору с покрытием была вылита чашка горячего кофе (с расчетной температурой около 75°C) и оставлена в таком состоянии в течение 5 минут. Некоторое количество кофе растеклось по поверхности шторы и стекло на пол. Визуальное наблюдение обнаружило небольшие лужицы кофейного осадка на поверхности шторы в ямках на ее поверхности. По прошествии указанного времени штора была промыта водой с удалением всех остатков кофе с поверхности. Затем поверхность шторы была осмотрена на предмет окрашивания или загрязнения. Никакого окрашивания или загрязнения материала шторы не произошло. Более того, во время эксперимента не наблюдалось протекания кофе или воды сквозь материал шторы.

[0073] Тогда эксперимент был повторен с такой же тканевой шторой, но без покрытия. Штора впитала часть кофе, и было замечено, что кофе проходит сквозь штору, если на ней нет покрытия. После промывания водой наблюдалось обширное окрашивание ткани в тех местах, с которых была удалена кофейная гуща на поверхности шторы.

Пример 35 Покрытие на стаканчике:

[0074] Золь из примера 10 был нанесен кистью на внутреннюю поверхность картонного стаканчика. Смеси дали высохнуть.

[0075] Затем в стаканчик с покрытием и в контрольный картонный стаканчик без покрытия было залито по 25 мл воды. Наблюдалось немедленное протекание воды на пол сквозь картонный стаканчик без покрытия. В таком же картонном стаканчике с покрытием 25 мл воды удерживались без видимой утечки в течение более 1 часа, после чего наблюдение было прекращено.

Пример 36 Покрытие на цветочном горшке:

[0076] Золь из примера 12 был разбавлен 75 мл воды. Разведенный золь в течение 10 минут после разбавления был напылен на открытые поверхности водопроницаемого картонного горшка. Золю дали высохнуть.

[0077] Затем в горшок с покрытием и в контрольный картонный горшок без покрытия было помещено по 50 мл молочного мороженого и выдержано в течение 2 часов при комнатной температуре до полного таяния. Примерно через 30 минут началось проникновение жидкости сквозь стенки цветочного горшка без покрытия, которое на протяжении следующего часа становилось все более интенсивным. В горшке с покрытием никакого проникновения и утечек за это время замечено не было, после чего наблюдение было прекращено.

Пример 37 Покрытие на древесине:

[0078] Золь из примера 13 был накатан валиком на открытую поверхность деревянной плитки. Золю дали высохнуть.

[0079] На поверхность деревянной плитки с покрытием было нанесено девять порций воды, приблизительно по 0,75 мл каждая, по узлам квадратной сетки три на три. То же самое было сделано на точно такой же деревянной плитке без покрытия. В течение следующих 5-10 минут лужицы воды на деревянной плитке без покрытия заметно впитались в поверхность плитки, оставив на поверхности влажные круглые пятна. На деревянной же плитке с покрытием лужицы воды сохранялись на поверхности в течение 5 часов, после чего наблюдение было прекращено.

Пример 38 Покрытие на древесине:

[0080] Деревянная плитка с покрытием из предыдущего примера была разрезана по толщине на две плитки. На ту поверхность каждой плитки половинной толщины, которая раньше находилась внутри исходной более толстой плитки, были нанесены порции воды по той же схеме, что и в предыдущем примере 37. Лужицы воды оставались на поверхности обеих плиток половинной толщины в течение 5 часов, после чего наблюдение было прекращено.

Пример 39 Покрытие на окрашенной древесине:

[0081] Эксперимент, описанный в примере 37, был повторен с золем примера 4 и предварительно окрашенной деревянной плиткой. Лужицы воды на окрашенной

деревянной плитке без покрытия постепенно впитались в поверхность плитки в течение 15-30 минут. На деревянной же плитке с покрытием лужицы воды сохранялись на поверхности в течение 5 часов, после чего наблюдение было прекращено.

Пример 40 Покрытие на бумаге:

[0082] Четыре листа бумаги формата А4 были покрыты разными золями из примеров 1, 2 и 9 путем нанесения кистью и сушки бумаги в течение 90 минут при 60°C. Листы с покрытиями хранились при комнатной температуре в течение 4 недель, а затем были проверены на водонепроницаемость. Бумага с покрытием оказалась непроницаемой для воды, поскольку ни капли воды не прошло сквозь листы с покрытиями.

Пример 41 Покрытие на электронной схеме:

[0083] Схема была напечатана на куске предварительно выстиранной ткани и покрыта золем из примера 8. Ткань с напечатанной электронной схемой стиралась 15 раз в обычной бытовой стиральной машине при стандартных условиях. После 15 стирок потери работоспособности схемы не наблюдалось. Ткань со схемой была взвешена до и после 15 стирок. Потеря веса после многократных стирок была пренебрежимо малой.

Пример 42 Покрытие на песке:

[0084] Песок был покрыт золем из примера 3 и оставлен для высыхания. Высушенный песок с покрытием был насыпан кольцом на дне емкости, и внутрь кольца была налита вода. На протяжении трех часов прорыва воды через кольцо из песка замечено не было, после чего эксперимент был прекращен. Для сравнения на дне емкости было насыпано кольцом такое же количество песка без покрытия, и внутрь кольца тоже была налита вода. В этом случае вода прорвала кольцо из песка без покрытия через 5 минут.

Пример 43 Золь как добавка:

[0085] Гуммиарабик был растворен в теплой воде и оставлен для остывания. Золь из примера 1 был добавлен к раствору гуммиарабика и перемешан в течение 30 секунд, после чего смешанный раствор был нанесен на бумагу без покрытия. Контрольный эксперимент был выполнен точно так же, но без добавления золя к гуммиарабику. Бумага, обработанная раствором с зольной добавкой, стала водонепроницаемой, а покрытие было чистым и прозрачным. Бумага же, обработанная раствором без добавки золя, осталась водопроницаемой, а покрытие имела неоднородной фактуры и цвета.

[0086] Характеристики зольных покрытий с разными растворителями, биополимерами и алкоксидами на разных носителях и при разных степенях разбавления,

иллюстрируются примерами 44-67, представленными в Табл. 2. Все золи давали покрытия, повышающее гидрофобность, непроницаемость, и/или прочность материалов. Покрытия, отмеченные как «лучшие», имеют более высокое качество, чем отмеченные как «превосходные», а последние, в свою очередь, имеют более высокое качество, чем отмеченные как «хорошие».

Табл. 2 Сводка дополнительных примеров золь

№	Растворитель	Алкоксид	Биополимер	Качество покрытия	Носитель	Разбавление
44	Этанол, этиленгликоль	Тетраэтилортосилан, триэтокси(октил)силан, тетрапропилортосиликат, триэтоксифенилсилан	Крахмал	Лучшее	Металл	Нет
45	Этанол, трет-бутанол	Триэтоксиоктилсилан, тетраэтилортосилан	Н/П	Хорошее	Металл	Нет
46	Трет-бутанол	Метилтриэтилсилан	Крахмал	Лучшее	Металл	Нет
47	Этанол	Метилтриэтилсилан	Крахмал	Преисходное	Металл	Нет
48	Этанол	Бутоксид циркония (IV)	Крахмал	Хорошее	Металл	Нет
49	Этанол	Изопропоксид алюминия	Крахмал	Хорошее	Металл	Нет
50	Этиленгликоль	Тетраэтилортосилан	Пшеничная мука	Преисходное	Металл	Нет
51	Вода	Триэтокси-3(2-имидазолин-1-ил)пропилсилан	Крахмал	Неизвестно	Металл	Нет
52	Этанол, этиленгликоль	Тетраэтилортосилан, триэтокси(октил)силан, тетрапропилортосиликат, триэтоксифенилсилан	Крахмал	Преисходное	Картон	Нет
53	Этанол, трет-бутанол	Триэтоксиоктилсилан, тетраэтилортосилан	Н/П	Преисходное	Картон	Нет
54	Трет-бутанол	Метилтриэтилсилан	Крахмал	Лучшее	Картон	Нет
55	Этанол	Метилтриэтилсилан	Крахмал	Лучшее	Картон	Нет
56	Этанол	Бутоксид циркония (IV)	Крахмал	Хорошее	Картон	Нет
57	Этанол	Изопропоксид алюминия	Крахмал	Хорошее	Картон	Нет
58	Этиленгликоль	Тетраэтилортосилан	Пшеничная мука	Лучшее	Картон	Нет
59	Вода	Триэтокси-3(2-имидазолин-1-ил)пропилсилан	Крахмал	Лучшее	Картон	Нет
60	Этанол, этиленгликоль	Тетраэтилортосилан, триэтокси(октил)силан, тетрапропилортосиликат, триэтоксифенилсилан	Крахмал	Хорошее	Картон	5%
61	Этанол, трет-бутанол	Триэтоксиоктилсилан, тетраэтилортосилан	Н/П	Преисходное	Картон	5%

62	Трет-бутанол	Метилтриэтилсилан	Крахмал	Превосходное	Картон	5%
63	Этанол	Метилтриэтилсилан	Крахмал	Лучшее	Картон	5%
64	Этанол	Бутоксид циркония (IV)	Крахмал	Хорошее	Картон	5%
65	Этанол	Изопропоксид алюминия	Крахмал	Хорошее	Картон	5%
66	Этиленгликоль	Тетраэтилортосилан	Пшеничная мука	Неизвестно	Картон	5%
67	Вода	Триэтокси-3(2-имидазолин-1-ил)пропилсилан	Крахмал	Хорошее	Картон	5%

[0087] Характеристики зольных покрытий с разными видами муки и разными катализаторами на разных носителях и при разных степенях разбавления иллюстрируются примерами 68-93, представленными в Табл. 3. Все золи давали покрытия, повышающее гидрофобность, непроницаемость, и/или прочность материалов. Покрытия, отмеченные как «лучшие», имеют более высокое качество, чем отмеченные как «превосходные», а последние, в свою очередь, имеют более высокое качество, чем отмеченные как «хорошие». Все золи из примеров 68-93 были приготовлены на этаноле как растворителе и с тетраэтилортосиланом и/или метилтриэтоксисиланом в качестве алкоксидов.

Табл. 3 Сводка примеров мучных зольей

№	Вид муки	Катализатор	Качество покрытия	Носитель катализатора	Разбавление
68	Ячменная мука	Основной	Хорошее	Металл	Нет
69	Кукурузная мука	Основной	Хорошее	Металл	Нет
70	Бамбуковая мука	Основной	Превосходное	Металл	Нет
71	Овсяная мука	Основной	Превосходное	Металл	Нет
72	Пшеничная мука	Основной	Превосходное	Металл	Нет
73	Ячменная мука	Основной	Хорошее	Картон	Нет
74	Кукурузная мука	Основной	Лучшее	Картон	Нет
75	Бамбуковая мука	Основной	Лучшее	Картон	Нет
76	Овсяная мука	Основной	Лучшее	Картон	Нет
77	Пшеничная мука	Основной	Лучшее	Картон	Нет
78	Ячменная мука	Основной	Превосходное	Картон	5%
79	Кукурузная мука	Основной	Лучшее	Картон	5%
80	Бамбуковая мука	Основной	Лучшее	Картон	5%
81	Овсяная мука	Основной	Хорошее	Картон	5%

82	Ячменная мука	Кислотный	Превосходное	Металл	Нет
83	Кукурузная мука	Кислотный	Превосходное	Металл	Нет
84	Бамбуковая мука	Кислотный	Превосходное	Металл	Нет
85	Овсяная мука	Кислотный	Лучшее	Металл	Нет
86	Ячменная мука	Кислотный	Лучшее	Картон	Нет
87	Кукурузная мука	Кислотный	Лучшее	Картон	Нет
88	Бамбуковая мука	Кислотный	Лучшее	Картон	Нет
89	Овсяная мука	Кислотный	Лучшее	Картон	Нет
90	Ячменная мука	Кислотный	Превосходное	Картон	5%
91	Кукурузная мука	Кислотный	Лучшее	Картон	5%
92	Бамбуковая мука	Кислотный	Лучшее	Картон	5%
93	Овсяная мука	Кислотный	Хорошее	Картон	5%

[0088] Хотя в данном документе проиллюстрирован и описан ряд конкретных примеров, эти представленные и описанные примеры могут быть заменены множеством альтернативных и/или эквивалентных вариантов реализации без выхода за пределы объема настоящего раскрытия. Предполагается, что настоящая заявка распространяется на любые адаптации или вариации обсуждаемых здесь конкретных примеров. Поэтому предполагается, что настоящее изобретение ограничено только формулой изобретения и ее эквивалентами.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение золя, включающего растворитель, алкоксид и катализатор, для получения водонепроницаемого изделия.
2. Применение золя по п. 1, где золь образует покрытие на одной или нескольких поверхностях изделия.
3. Применение золя по п. 1 или 2, где золь полностью или частично заполняет объем одной или нескольких пор или полостей изделия.
4. Применение золя по п. 1, 2 или 3, где золь действует как связующее вещество, способствующее увеличению связности изделия.
5. Применение золя по любому из предшествующих пунктов, где изделие представляет собой волокнистое изделие.
6. Применение золя по любому из предшествующих пунктов, где алкоксид выбирается из алкоксидов кремния, алкоксидов металлов, алкоксидов фосфора, органически модифицированных алкоксидов и любой их комбинации.
7. Применение золя по любому из предшествующих пунктов, где алкоксид выбирают из n-пропилтриэтоксисилана, тетрапропилортосиликата, трет-бутоксид титана (IV), изопропоксида титана (IV), триэтилоксисилана, метилтриэтилоксисилана, триэтокси(октил)силана, фенилтриэтоксисилана, этоксида титана (IV), триэтоксисилилциклопентана, (3-глицидилоксипропил)триметоксисилана, цикlopентилтриэтоксисилана, 3-аминопропилтриэтоксисилана, триэтокси-3-(2-имидазолин-1-ил)пропилсилана и любой их комбинации.
8. Применение золя по любому из предшествующих пунктов, где катализатор представляет собой по меньшей мере одно из кислоты и/или основания.
9. Применение золя по п. 8, где катализатор выбирается из соляной кислоты, лимонной кислоты, азотной кислоты, уксусной кислоты, гидроксида натрия, гидроксида калия, нашатырного спирта и любой их комбинации.
10. Применение золя по любому из предшествующих пунктов, где растворитель содержит воду, один или несколько спиртов и любую их комбинацию.

11. Применение золя по п. 10, где растворитель содержит метанол, этанол, изопропанол, бутанол, этиленгликоль или любую их комбинацию.
12. Применение золя по любому из предшествующих пунктов, где золь состоит по существу из растворителя, алкоксида и катализатора.
13. Применение золя по любому из предшествующих пунктов, где водонепроницаемое изделие получают путем нанесения золя на изделие в отсутствие каких-либо функциональных добавок.
14. Применение золя по любому из пп. 1-11, где золь содержит одну или несколько функциональных добавок.
15. Применение золя по п. 14, где одна или несколько функциональных добавок включают фотоинициаторы, смолы, масла, красители, соли, минеральные или другие неорганические частицы, поверхностно-активные вещества, композитные частицы и/или металлические частицы.
16. Применение золя по любому из предшествующих пунктов, где золь добавляют в качестве дополнительного компонента к материалу изделия и/или к одному или нескольким покрытиям, нанесенным на изделие.
17. Применение золя по любому из предшествующих пунктов, где изделие представляет собой волокнистое изделие, а водонепроницаемое волокнистое изделие может представлять собой бумажную массу, бумагу, картон, панель или их комбинации, включая волокнистые композиты и биокompозиты.
18. Применение золя по любому из пп. 1-16, где изделие представляет собой пластик или биопластик.
19. Применение золя по любому из пп. 1-16, где изделие представляет собой клей или краску.
20. Применение золя по любому из предшествующих пунктов, где для получения водонепроницаемого изделия золь вносят во время формования изделия.

21. Применение золя по п. 20, где изделие представляет собой волокнистое изделие, а золь вносят во время приготовления суспензии целлюлозы, влажной, воздушно-сухой или сухой бумажной массы.
22. Применение золя по любому из предшествующих пунктов, где для получения водонепроницаемого изделия золь наносят после формования изделия.
23. Применение золя по п. 22, где изделие представляет собой волокнистое изделие, а золь вносят в суспензию целлюлозы, влажную, воздушно-сухую или сухую бумажную массу после приготовления такой суспензии целлюлозы, влажной, воздушно-сухой или сухой бумажной массы.
24. Применение золя по п. 21 или 23, где водонепроницаемую бумагу, картон, панели, волокнистые композиты или биокompозиты формуют из суспензии целлюлозы, влажной, воздушно-сухой или сухой бумажной массы.
25. Применение золя по любому из предшествующих пунктов, где золь наносят на изделие путем напыления золя на изделие, замачивания изделия в золе, погружения изделия в золь, нанесения золя на изделие валиком, кистью или щеткой, пропитки изделия золем путем набивки, выдавливания золя на изделие, полива изделия золем, использования щелевых или ракельных технологий нанесения покрытий, и различными комбинациями этих способов.
26. Применение золя по любому из предшествующих пунктов, где золь наносят на всю поверхность или только на часть поверхности изделия.
27. Применение золя по любому из предшествующих пунктов, где золь наносят на изделие для формирования базового покрытия, на которое могут быть нанесены дополнительные покрытия, или тем, что золь наносят на изделие для образования покрытия поверх существующего покрытия.
28. Применение золя по п. 27, где базовое или наружное покрытие, сформированное нанесением золя по настоящему изобретению, является оптически прозрачным, и/или газонепроницаемым, и/или гидрофобным, и/или олеофобным, и/или предохраняющим от коррозии и загрязнения, и/или противотражательным.
29. Применение золя по любому из предшествующих пунктов, где водонепроницаемое изделие используется в качестве первичной, вторичной или третичной упаковки.

30. Применение золя по п. 29, где упаковка используется при производстве продуктов питания и напитков; в электронной, машиностроительной, приборостроительной, косметической, медицинской, фармацевтической промышленности; в индустрии моды; при производстве косметики, средств личной гигиены, бытовых товаров, товаров для ремонта, отделки и украшения дома, а также в автомобилестроении, авиастроении, кораблестроении, оборонной и строительной промышленности.
31. Применение золя по п. 30, где упаковка имеет форму тары для пищевых продуктов и напитков.
32. Применение золя по любому из пп. 1-11 или 14-31, где золь дополнительно содержит один или несколько биополимеров.
33. Применение золя по п. 32, где биополимер выбран из группы, включающей крахмал, катионный крахмал, модифицированный крахмал, муку, пшеничную муку, ячменную муку, чечевичную муку, бамбуковую муку, кукурузную муку, овсяную муку, ржаную муку, гречневую муку, рисовую муку, нуттовую муку, гороховую муку, хитин, целлюлозу, гемицеллюлозу или любую их комбинацию.
34. Водонепроницаемое волокнистое изделие, полученное с использованием золя по любому из пп. 1-33.
35. Золь, содержащий растворитель, алкоксид, биополимер и катализатор.
36. Золь по п. 35, где биополимер содержит крахмал.
37. Золь по п. 36, где крахмал содержит катионный крахмал.
38. Золь по п. 37, где катионный крахмал выбран из четвертичного аммониевого катионного крахмала, третичного аммониевого катионного крахмала и любой их комбинации.
39. Золь по п. 35, где биополимер содержит муку.
40. Золь по п. 39, где мука содержит от 5 до 85% крахмала, от 0 до 30% гемицеллюлозы, от 0 до 50% целлюлозы, от 0 до 25% лигнина, от 0 до 35% белка и от 0 до 25% зольного остатка.

41. Золь по п. 39 или 40, где мука содержит от 45 до 85% крахмала, от 0 до 15% гемицеллюлозы, от 0 до 10% целлюлозы, от 0 до 7% лигнина, 10-15% белка и от 0 до 5% зольного остатка.
42. Золь по любому из пп. 38-40, где мука выбрана из группы, включающей пшеничную муку, ячменную муку, чечевичную муку, бамбуковую муку, кукурузную муку, овсяную муку, ржаную муку, гречневую муку, рисовую муку, нуттовую муку, гороховую муку и любые их комбинации.
43. Золь по любому из пп. 35-42, где катализатор представляет собой либо кислоту, либо основание.
44. Золь по п. 43, где катализатор выбирается из соляной кислоты, лимонной кислоты, азотной кислоты, уксусной кислоты, гидроксида натрия, гидроксида калия, нашатырного спирта и любой их комбинации.
45. Золь по любому из пп. 35-44, где алкоксид выбирается из алкоксидов кремния, алкоксидов металлов, алкоксидов фосфора и любой их комбинации.
46. Золь по любому из пп. 35-45, где алкоксид выбирается из n-пропилтриэтоксисилана, тетрапропилортосиликата, трет-бутоксид титана (IV), изопропоксида титана (IV), триэтилоксисилана, метилтриэтилоксисилана, триэтокси(октил)силана, фенилтриэтоксисилана, этоксида титана (IV), триэтоксисилилциклопентана, (3-глицидилоксипропил)триметоксисилана, цикlopентилтриэтоксисилана, 3-аминопропилтриэтоксисилана, триэтокси-3-(2-имидазолин-1-ил)пропилсилана или любой их комбинации.
47. Золь по любому из пп. 35-46, где растворитель содержит воду, один или несколько спиртов или любую их комбинацию.
48. Золь по п. 47, где растворитель содержит метанол, этанол, изопропанол, бутанол, этиленгликоль или любую их комбинацию.
49. Золь по любому из пп. 35-48, где золь содержит одну или несколько функциональных добавок.

50. Золя по п.49, где одна или несколько функциональных добавок содержит фотоинициаторы, смолы, масла, красители, соли, минеральные или другие неорганические частицы, поверхностно-активные вещества, композитные частицы и/или металлические частицы.

51. Способ приготовления золя по любому из пп. 35-50, включающий:

а) диспергирование биополимера в растворе, содержащем катализатор, с последующим добавлением алкоксида; или

б) диспергирование алкоксида в растворителе, добавление катализатора и затем добавление биополимера; или

в) диспергирование алкоксида в растворе, содержащем катализатор, с последующим добавлением биополимера.

52. Способ по п. 51, где катализатором является либо кислота, либо основание.

53. Способ по п. 51 или 52, где способ дополнительно включает введение одной или нескольких функциональных добавок и/или одного или нескольких носителей.

54. Способ по п. 53, где одну или несколько функциональных добавок и/или один или несколько носителей вводят перед приготовлением золя.

55. Способ по п. 53, где одну или несколько функциональных добавок и/или один или несколько носителей вводят во время приготовления золя.

56. Способ по п. 53, где одну или несколько функциональных добавок и/или один или несколько носителей вводят после приготовления золя.

57. Способ по любому из пп. 51-56, дополнительно включающий центрифугирование и/или сушку приготовленного золя до состояния твердого вещества.

58. Способ по п. 57, дополнительно включающий измельчение твердого вещества до желаемого размера частиц.

59. Изделие с покрытием, где покрытие выполнено из золя по любому из пп. 35-50.

60. Изделие с покрытием по п. 59, где покрытие является водонепроницаемым, и/или оптически прозрачным, и/или газонепроницаемым, и/или противомикробным, и/или гидрофобным, и/или олеофобным, и/или предохраняющим от гниения, и/или

предохраняющим от биологического обрастания, и/или предохраняющим от коррозии и загрязнения, и/или противоотражательным.

61. Изделие с покрытием по п. 59 или 60, где само изделие выполнено из дерева, ткани, кожи, металлов (в том числе сплавов); бетона, картона, бумаги, пластика, биопластика, стекла, керамики, песка, кирпича, электронных деталей, мрамора, земли, красок и их комбинаций, включая композиты и биокompозиты.

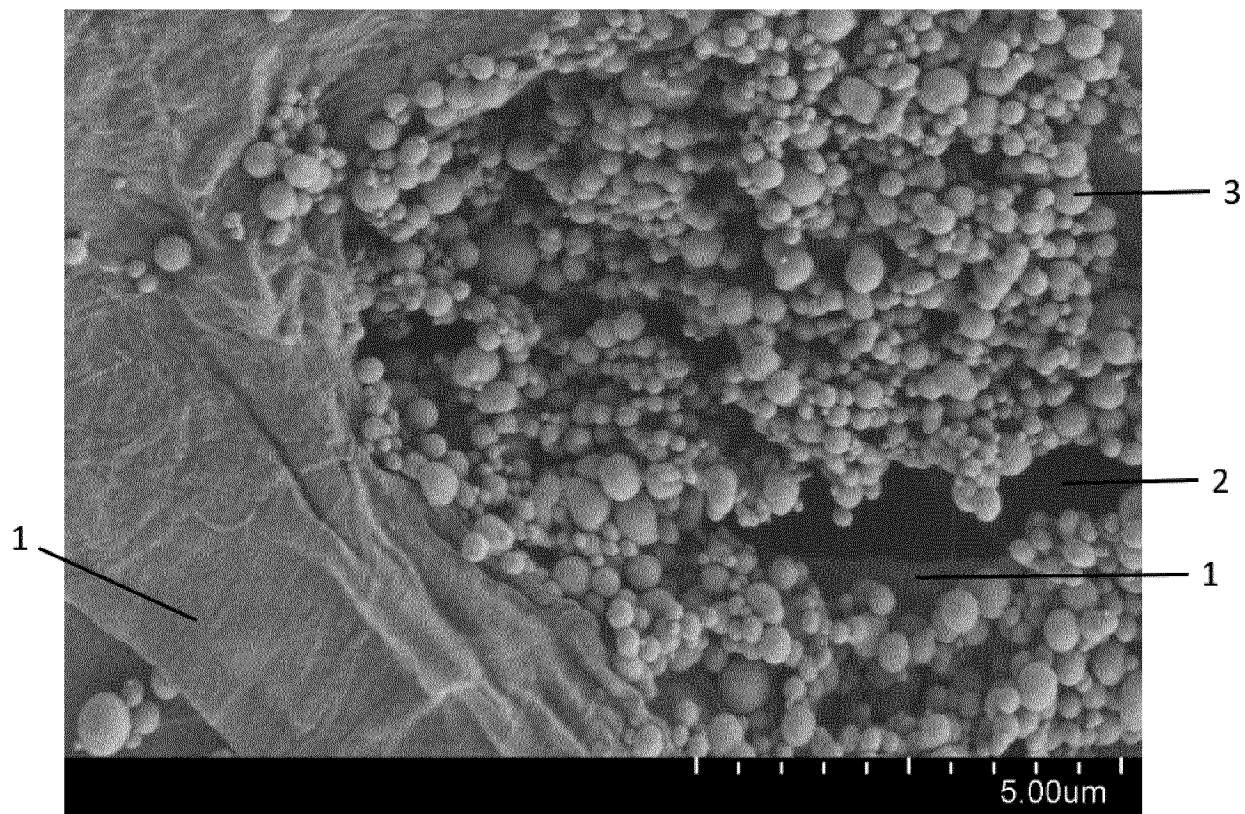
62. Изделие с покрытием по любому из пп. 59-61, где изделие имеет форму молекул, частиц, волокон, формованных изделий, листов и их комбинаций.

63. Порошок, полученный из золя по любому из пп. 35-50.

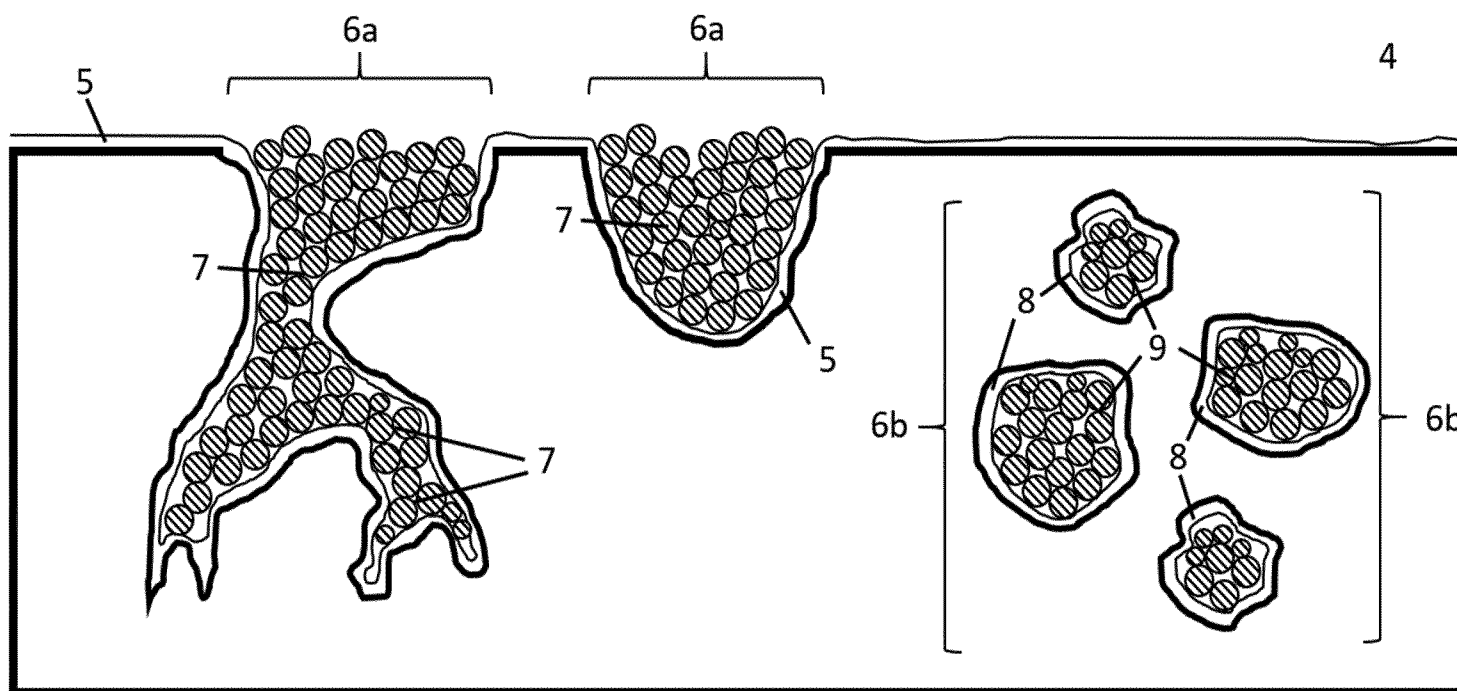
64. Порошок по п. 63, дополнительно содержащий одну или несколько функциональных добавок.

65. Порошок по п. 64, где функциональная добавка содержит фотоинициаторы, смолы, масла, красители, соли, минеральные или другие неорганические частицы, поверхностно-активные вещества, композитные частицы и/или металлические частицы.

66. Применение порошка по любому из пп. 63-65 в качестве дополнительного компонента при формовании одного или нескольких изделий или покрытий, наносимых на одно или несколько изделий.



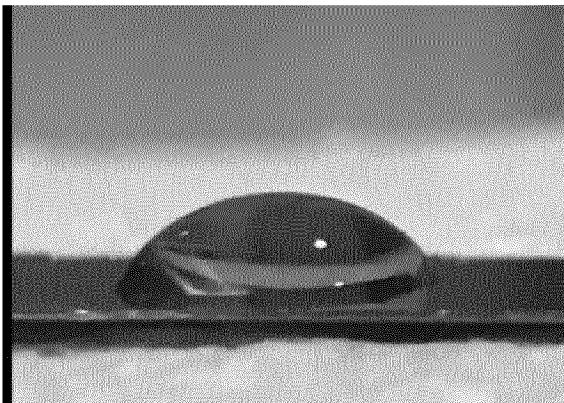
ФИГ. 1



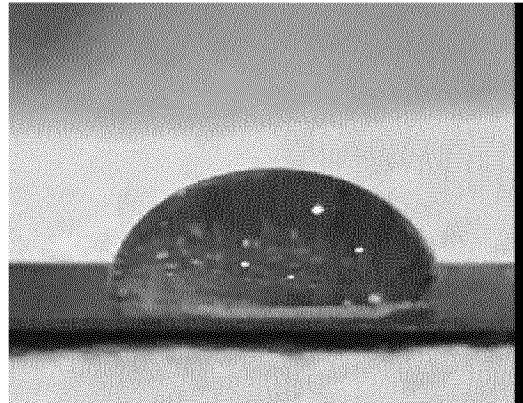
ФИГ. 2



ФИГ. 3А



ФИГ. 3В



ФИГ. 3С