

PCT

ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
Международное бюроМЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ  
С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (PCT)

(51) Международная классификация изобретения <sup>Б</sup> : C30B 5/00, 5/02, C01B 33/12, 33/14	A1	(11) Номер международной публикации: WO 94/16123 (43) Дата международной публикации: 21 июля 1994 (21.07.94)
<p>(21) Номер международной заявки: PCT/RU92/00259</p> <p>(22) Дата международной подачи: 30 декабря 1992 (30.12.92)</p> <p>(71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US): ТОВАРИЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «КОММЕРЧЕСКИЙ ЦЕНТР ВВС» [RU/RU]; 601600 Владимирская обл., Александровский район, Новинки, а/я 61 (RU) [TOVARI-SHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVEN-NOSTYU «KOMMERCHESKY TSENTR VVS», Novinki (RU)].</p> <p>(72) Изобретатели; и</p> <p>(75) Изобретатели / Заявители (только для US): САМОЙЛОВИЧ Лидия Александровна [RU/RU]; 601600 Владимирская обл., Александров, ул. Институтская, д. 8, кв. 26 (RU) [SAMOLOVICH, Lidia Alexandrovna, Alexandrov (RU)]. МАРЬИН Анатолий Александрович [RU/RU]; 601600 Владимирская обл., Александров, Сосновский ппер., д. 25, кв. 43 (RU) [MARIN, Anatoly Alexandrovich, Alexandrov (RU)]. САМОЙЛОВИЧ Михаил Исакович [RU/RU]; 601600 Владимирская обл., Александров, ул. Институтская, д. 8, кв. 26 (RU) [SAMOLOVICH, Mi-khail Isaakovich, Alexandrov (RU)].</p>	<p>(74) Агент: ВСЕСОЮЗНЫЙ ЦЕНТР ПАТЕНТНЫХ УСЛУГ «ПАТИС»; 117279 Москва, ул. Миклуко-Маклая, д. 55а (RU) [ALL-UNION CENTRE OF PATENT SERVICES «PATIS», Moscow (RU)].</p> <p>(81) Указанные государства: US, европейский патент (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Опубликована С отчетом о международном поиске.</p>	
<p>(54) Title: METHOD OF PRODUCING SYNTHETIC OPAL</p> <p>(54) Название изобретения: СПОСБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО БЛАГОРОДНОГО ОПАЛА</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The proposed method for producing synthetic opal involves obtaining a deposit from a suspension of amorphous silica containing spherical silica globules 150 to 450 nm in size, the deposit consisting of at least two layers of amorphous silica. The particles in any given layer are 10 to 15 % larger or smaller than those in an adjacent layer. The deposit is dehydrated by drying and subsequently undergoes pneumolytic roasting. The deposit is then soaked in a silica sol produced by the sol-gel method and heat-treated at a temperature of 400 to 600 °C.</p>		

## (57) Реферат

Предлагаемый способ получения синтетического благородного опала заключается в том, что из суспензии аморфного кремнезема, содержащей сферические глобулы кремнезема размером 150–450 нм, получают осадок, состоящий по меньшей мере из двух слоев аморфного кремнезема.

Размер частиц каждого последующего слоя осадка отличается на 10–15% в большую или меньшую сторону от размера частиц предыдущего слоя.

Осадок дегидратируют путем сушки с последующим пневматическим отжигом.

Затем осадок пропитывают зольем кремнезема, полученным по золь-гель методу, и подвергают термообработке при температуре 400–600°C.

## ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AT	Австрия	FI	Финляндия	MR	Мавритания
AU	Австралия	FR	Франция	MW	Малави
BB	Барбадос	GA	Габон	NE	Нигер
BE	Бельгия	GB	Великобритания	NL	Нидерланды
BF	Буркина Фасо	GN	Гвинея	NO	Норвегия
BG	Болгария	GR	Греция	NZ	Новая Зеландия
BJ	Бенин	HU	Венгрия	PL	Польша
BR	Бразилия	IE	Ирландия	PT	Португалия
CA	Канада	IT	Италия	RO	Румыния
CF	Центральноафриканская Республика	JP	Япония	RU	Российская Федерация
BY	Беларусь	KR	Корейская Народно-Демократическая Республика	SD	Судан
CG	Конго	KR	Корейская Республика	SE	Швеция
CH	Швейцария	KZ	Казахстан	SI	Словения
CI	Кот д'Ивуар	LI	Лихтенштейн	SK	Словакия
CM	Камерун	LK	Шри Ланка	SN	Сенегал
CN	Китай	LU	Люксембург	TD	Чад
CS	Чехословакия	LV	Латвия	TG	Того
CZ	Чешская Республика	MC	Монако	UA	Украина
DE	Германия	MG	Мадагаскар	US	Соединенные Штаты Америки
DK	Дания	ML	Мали	UZ	Узбекистан
ES	Испания	MN	Монголия	VN	Вьетнам

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО БЛАГОРОДНОГО  
ОПАЛА

## Область техники

Настоящее изобретение относится к области промышленности синтеза минерального сырья, а более точно - к способу получения синтетического благородного опала.

## Предшествующий уровень техники

Природный благородный опал является одним из самых дорогих и красивых камней. По химическому составу - это водосодержащий оксид кремния глобулярного строения. Глобулы кремнезема имеют размер 150-450 нм. Показатель преломления природного опала 1,41-1,46, микротвердость - 4,5-6,0 ед. по шкале Мооса. Благородный опал отличается радужной игрой цветов ( иризацией ), причиной которой является дифракция света на пространственной решетке, образованной регулярно расположенными одноразмерными глобулами аморфного кремнезема, пространство между которыми частично или полностью заполнено стекловидным кремнеземом, показатель преломления которого незначительно отличается от показателя преломления самих глобул.

Цвет иризации определяется диаметром глобул: при 150-200 нм - фиолетовый, до 400 нм - зеленый, выше - красный, а интенсивность игры цвета зависит от степени упорядоченности структуры, состава и структуры вещества, заполняющего пространство между глобулами.

Широко известны способы, позволяющие получить опаловидный материал. Так, например, из суспензии аморфного кремнезема, содержащего сферические глобулы размером 150-400 нм, получают осадок, имеющий упорядоченную дифрагирующую свет структуру. Пространство между глобулами заполняют полимерами, например полиметилметакрилатом. Полученный материал является лишь имитацией благородного опала как по химическому составу, так и по микроструктуре.

Известен способ получения синтетического благородного опала ( US ,А, 3497367). Способ заключается в пригото-

- 2 -

лени суспензии, содержащей сферические глобулы аморфного кремнезема размером 150-450 нм, получении осадка, имеющего упорядоченную структуру, дифрагирующую свет. Осадок получают центрифугированием или седиментацией. Полученный осадок сушат вначале при комнатной температуре в течение недели, затем - при температуре 100-150<sup>0</sup>С несколько часов, а после этого - при температуре 400-900<sup>0</sup>С в течение 1-2-х часов. Высушенный осадок пропитывают свежим 1%-ным золем кремнезема, состоящим из частиц размером 10 мкм, или другим веществом, например метилметакрилатом. Пропитанный опаловидный осадок подвергают термообработке при температуре 400-600<sup>0</sup>С до достижения разницы в показателях преломления глобул и кремнезема в межглобулярном пространстве 0,01-0,1, причем операции пропитки и термообработки повторяют столько раз, пока межглобулярное пространство частично или полностью заполнится кремнезёмом.

Синтетический благородный опал, полученный по этому способу в случае заполнения межглобулярного пространства кремнезёмом, не имеет яркой пятнистой иризации, прозрачности и микротвердости, свойственных природному опалу. При заполнении межглобулярного пространства органическими соединениями полученный материал квалифицируется как имитация благородного опала.

Осадок, получаемый из суспензии с глобулами одного размера, не дает разноцветных пятен при определенном освещении. Кроме того заполнение межглобулярного пространства золем кремнезема, состоящим из мелких частиц кремнезема, приводит к рассеянию света на этих частицах, что снижает прозрачность опала и яркость цветов иризации. Сушка осадка на воздухе слабо упрочняет структуру, так как глобулы остаются почти сферическими и имеют между собой лишь точечные контакты. Микротвердость полученного синтетического опала не превышает 4 ед. по шкале Мооса. Опал, полученный этим способом, достаточно отличается по ювелирным характеристикам от природного опала.

- 3 -

## Раскрытие изобретения

В основу изобретения положена задача разработать такой способ получения синтетического благородного опала, который за счет изменения структуры осадка и технологических приемов позволил бы получить синтетический благородный опал, максимально приближающийся по ювелирным характеристикам к природному опалу.

Эта задача решается тем, что предлагается способ получения синтетического благородного опала, заключающийся в приготовлении суспензии из сферических глобул аморфного кремнезема размером 150-450 нм, получении из указанной суспензии осадка, имеющего упорядоченную структуру, сушке полученного осадка при температуре 100-150<sup>0</sup>С, пропитке осадка золев кремнезема и термообработке пропитанного осадка при температуре 400-600<sup>0</sup>С до получения целевого продукта, в котором, согласно изобретению, получают осадок кремнезема, состоящий по меньшей мере из двух слоев, причем размер глобул аморфного кремнезема каждого последующего слоя на 10-15% отличается от размера глобул предыдущего слоя, при этом после сушки проводят пневматолитовый отжиг осадка в присутствии паров воды при температуре 300-400<sup>0</sup>С и давлении 8-20 мПа, после чего пропитку осадка проводят золев кремнезема, полученным по золь-гель методу.

Целесообразно получать осадок кремнезема, в котором размер глобул аморфного кремнезема каждого последующего слоя на 10-15% больше или меньше размеров глобул предыдущего слоя.

Опал, полученный предлагаемым способом, по интенсивности иризации и форме цветных пятен является аналогом природного благородного опала, а по стабильности иризации во времени, механической прочности, устойчивости к трещиноватости даже его превосходит.

Лучший вариант осуществления изобретения

Предлагаемый способ получения синтетического благородного опала осуществляется следующим образом.

- 4 -

Готовят суспензию из сферических глобул аморфного кремнезёма с размером глобул 150-450 нм любым известным методом, например, путём реакции гидролиза тетраэтоксисилана в спирто-аммиачной среде.

5 Затем из указанной суспензии получают осадок кремнезёма имеющий упорядоченную структуру, путем центрифугирования или седиментации. Гидролизат сливают и в ту же емкость заливают новую порцию суспензии, в которой соотношение компонентов изменяют таким образом, чтобы размер  
10 глобул аморфного кремнезёма отличался от размеров глобул кремнезёма первой суспензии на 10-15% в большую или меньшую сторону. вновь осаждают кремнезем для получения второго слоя осадка. Аналогично можно осаждать глобулы кремнезёма столько раз, сколько это необходимо для получения  
15 опала с заранее заданной гаммой цветов.

При этом, если размер глобул в каждом последующем слое увеличивается, то цвет иризации сдвигается в сторону красной области спектра, а в случае уменьшения -  
- в сторону голубой области спектра. Для получения широкой цветовой гаммы рекомендуется формировать многослойный осадок, в котором допускается любое чередование слоев из  
20 одноразмерных глобул.

Таким образом, структуру осадка формируют послойно, используя для осаждения каждого последующего  
25 слоя монодисперсную суспензию аморфного кремнезема, с заданным размером частиц, чтобы каждый последующий слой осадка формировался из суспензии с размером частиц на 10-15% отличающихся от предыдущей суспензии в большую или меньшую сторону.

30 Различие размеров глобул в каждом слое на 10-15% связано с тем, что при размерах глобул, отличающихся меньше, чем 10%, эффект в цвете иризации осадка незначителен, а при отличии размеров глобул больше, чем на 15% , образуется переходный разупорядоченный слой,  
35 не дающий иризацию, что нарушает декоративно-художественный вид опала.

- 5 -

Полученный влажный осадок высушивают в герметически закрываемом контейнере при температуре 100–150°C, а затем подвергают пневмолитовому отжигу в автоклаве в присутствии паров воды при температуре 300–400°C и давлении 8–20 МПа.

Такая обработка упрочняет опал, так как происходит перенос кремнезема в место контакта глобул. Кроме того при такой обработке создается внешнее давление паров воды, снижающее капиллярное давление в порах, тем самым предотвращая растрескивание образца. Форма глобул из сферической превращается в полигональную.

Сущка осадка при температуре 100°C определяется температурой кипения воды в порах большого диаметра, а при температуре 150°C – температурой кипения воды в более мелких порах.

Параметры осуществления пневмолитового отжига взаимосвязаны, так как определяются соотношениями температура–давление–плотность водяного пара. При температуре ниже 350°C и давлении ниже 8 МПа эффект полигонизации глобул незначителен, упрочнение слабое, а при температуре и давлении выше 400°C и 20 МПа глобулярная структура искажается, глобулы сильно спекаются, осадок становится непригодным для пропитки золем кремнезема.

Для пропитки осадка используют золь кремнезема, полученный по золь–гель методу, например с использованием в качестве исходных компонентов тетраэтоксисилана, этанола, дистиллированной воды и соляной кислоты (Jornd of Non-Crystalline Solids, v.37, p.191–201, 1980, Masaguki Nogami and other "Glass formation through hydrolysis of  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  with  $\text{NH}_4\text{OH}$  and  $\text{HCL}$  solution).

Пропитку золем кремнезема возможно осуществлять несколько раз. При четырех–пяти кратной пропитке количество кремнезема в межглобулярном пространстве составит приблизительно 5–7 об.% от всей массы кремнезема (или 20–22% от объема межглобулярного пространства). При этом получаемый благородный опал имеет иризацию средней (нор-

- 6 -

5 мальной) интенсивности. При семи-десятикратной пропитке количество кремнезема в межглобулярном пространстве составит приблизительно 15 об.% от всей массы кремнезема (или 80% от объема межглобулярного пространства). Иризация при этом будет интенсивной.

После пропитки осадок термообрабатывают при температуре 400-600°C.

При этом осуществляется золь-гель-стекло переход.

10 Кремнезём в межглобулярном пространстве при указанной температуре переходит в стеклообразное состояние, что обеспечивает яркую иризацию цвета, так как снижается рассеяние от монолитной прозрачной массы. Показатель преломления образующегося стекла зависит от температуры термообработки.

15 Если показатели преломления ( $n$ ) глобул и вещества в межглобулярном пространстве будут равны, то образец будет прозрачный, игры цветов не будет, так как нет дифракции света. Если разница между показателями преломления ( $\Delta n$ ) составляет 0,01-0,1, то наблюдается иризация 20 цветов. Практически установлено, что максимум иризации проявляется при  $\Delta n$ , равном 0,02.

В опале, получаемом предлагаемым способом,  $\Delta n$  находится в пределах, вызывающих дифракцию света. Разность в показателях преломления возникает за счет различий в 25 составе и структуре глобул и стеклообразного кремнезёма в пространстве между глобулами.

При температуре ниже 400°C переход в стекло не происходит, а выше 600°C - положительный эффект не усиливается. В результате формируется упорядоченная структура с элементами разупорядочения, свойственная природному 30 благородному опалу: глобулы кремнезема прочно связаны между собой, имеют площади касания в виде сегментов, сами глобулы из сферических становятся полигональными; межглобулярное пространство частично или полностью заполнено прозрачным стекловидным кремнезёмом, имеющим отличающийся от глобул показатель преломления; опаловидный 35 осадок имеет текстурированную пятнистую по цвету и форме



- 7 -

структуру.

По физическим и химическим характеристикам полученный синтетический благородный опал идентичен природному опалу: химический состав -  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , микротвердость 5-6 ед. по шкале Мооса, иризация блочная и включает два и более цветов видимого спектра, микроструктура (по данным электронной микроскопии) - плотнейшая гексагональная или кубическая упаковка, показатель преломления 1,43-1,45, плотность 2,0-2,1 г/см<sup>3</sup>.

10 Для лучшего понимания настоящего изобретения ниже приводятся конкретные примеры осуществления предлагаемого способа.

Пример I.

15 Готовят суспензию из сферических глобул аморфного кремнезема размером 200 нм путем гидролиза тетраэтоксисилана в спирто-аммиачной среде. Смешивают 100 мл этанола с 2,2 мл 30%-ого водного раствора аммиака и 4 мл тетраэтоксисилана.

20 Смесь перемешивают в течение 30 минут, а затем выдерживают 1,5-2,0 часа.

Полученную суспензию заливают в пробирку, центрифугируют при значении  $\epsilon$ , равном 500, в течение 1 часа. Гидролизат сливают, а мокрый осадок остается на дне пробирки. Затем в эту же пробирку заливают новую порцию суспензии с размером глобул аморфного кремнезема 225 нм, то есть на 12% больше, чем в первом случае. Суспензию готовят аналогично вышеописанному за исключением того, что берут 2,5 мл 30%-ного водного раствора аммиака. Суспензию вновь центрифугируют для получения второго слоя осадка. Аналогично осаждают третий и четвертый слой осадка, используя при этом суспензии с размером глобул 250 и 280 нм, соответственно. Для приготовления этих суспензий берут 3,0 и 3,5 мл 30%-ого водного раствора аммиака, соответственно, при тех же количествах этанола и тетраэтоксисилана.

35 Полученный влажный четырехслойный осадок помещают в герметически закрываемый контейнер и сушат при тем.-

пературе 120<sup>0</sup>С в течение 20 часов. После охлаждения до комнатной температуры образец переносят в автоклав и подвергают пневматолитовому отжигу. Для этого в автоклав заливают воду из расчета 5% свободного объема, автоклав герметически закрывают и ставят в печь.

Пневматолитовый отжиг проводят при температуре 375<sup>0</sup>С и давлении 14 мПа в течение пяти часов.

Для пропитки осадка готовят золь кремнезема концентрацией 20 мас.% в виде гидролизата по золь-гель методу. Исходные компоненты: тетраэтоксисилан, этанол, дистиллированная вода и соляная кислота, взятые в мольном отношении 1:4:4:0,7, соответственно, смешивают.

Осадок после отжига помещают в термостойкий стакан, заливают полученным золем кремнезема и помещают в термостат для гелирования при температуре 50<sup>0</sup>С. Затем температуру поднимают со скоростью 100<sup>0</sup> /час до 500<sup>0</sup>С и выдерживают образец при этой температуре в течение 1,5 часов. После термообработки образец охлаждают до комнатной температуры и вновь подвергают пропитке золем кремнезема.

Процедуры пропитки и термообработки повторяют семь раз.

Полученный синтетический благородный опал имеет четыре слоя с интенсивной иризацией, цвет которой изменяется от голубого (1-й слой) до зеленого (4-й слой). При распиле опал имеет пятнистую иризацию (форма пятен и их размер зависят от направления распила и толщины слоев). Микротвердость составляет 5,8 ед. по шкале Мооса, плотность 2,15 г/см<sup>3</sup>.

Полученный опал-полупрозрачный, имеет микроструктуру в виде полигональных глобул, упорядоченных в кубическую решетку, и содержание стекловидного кремнезема в межглобулярном пространстве - 15 об.% от всего кремнезема.

#### Пример 2.

Получают синтетический благородный опал аналогично описанному в примере 1, но осадок формируют четырехкратным последовательным осаждением суспензий, содержащих глобулы

- 9 -

аморфного кремнезема 280, 250, 225 и 200 нм.

Полученный опал имеет свойства, аналогичные описанным в примере I, но цвет иризации в слоях изменяется от зеленого (1-ый слой) до голубого (4-ый слой).

5           Пример 3.

Получают синтетический благородный опал аналогично описанному в примере I, на осадок формируют следующим образом. Для первого слоя используют суспензию, содержащую глобулы аморфного кремнезема размером 280 нм, для второ-  
10 го - 320 нм, для третьего - 280 нм, для четвертого - 320 нм.

Полученный опал имеет свойства, аналогичные описанным в примере I, но с чередованием цветов от желтого (1-ый и 3-ий слой) до зеленого (2-й и 4-ый слой).

Пример 4.

15           Получают синтетический благородный опал аналогично описанному в примере I, но осадок формируют четырех-  
кратным охлаждением суспензий, содержащих глобулы аморф-  
ного кремнезема, отличающиеся в диаметре на 10% - 200, 220,  
244, 268 нм. Полученный опал имеет свойства, аналогичные  
20 описанным в примере I, но цвет иризации постепенно из-  
меняется от синего (1-ый слой) до зеленого (4-ый слой).

Пример 5.

Получают синтетический благородный опал аналогично описанному в примере I, но осадок формируют из глобул  
25 аморфного кремнезема, отличающихся по размеру диаметра  
на 15% - 200, 230, 265, 305 нм. Полученный опал имеет  
свойства, аналогичные описанным в примере I, но цвет  
иризации постепенно изменяется от синего (1-ый слой)  
до желто-оранжевого (4 - ый слой).

30           Пример 6.

Получают синтетический благородный опал аналогично описанному в примере I, но сушку осадка ведут при темпера-  
туре 100°C в течение 30 часов, а пневматолитовый отжиг  
проводят при температуре 300°C и давлении 14 мПа. Полу-  
35 ченный опал имеет следующие свойства: микротвердость -

- 10 -

4,05 по шкале Мооса, плотность 2,0 г/см<sup>3</sup>.

Иризация средней интенсивности.

Пример 7.

5 Получают синтетический благородный опал аналогично описанному в примере I, но сушку осадка ведут при температуре 150°C в течение 10 часов.

Полученный опал имеет свойства, аналогичные описанным в примере I.

Пример 8.

10 Получают синтетический благородный опал аналогично описанному в примере I, но пневматолитовый отжиг проводят при температуре 350°C и давлении 10,8 МПа в течение 7 часов. Полученный опал имеет свойства, аналогичные описанным в примере I.

15 Пример 9.

Получают синтетический благородный опал аналогично описанному в примере I, но пневматолитовый отжиг проводят при температуре 400°C и давлении 20 МПа в течение трех часов. Полученный опал имеет свойства, аналогичные описанным в примере I.

20 Пример 10.

Получают синтетический благородный опал аналогично описанному в примере I, но термообработку ведут при температуре 400°C в течение трех часов. Полученный опал имеет свойства, аналогичные описанным в примере I, но образец имеет микротвердость 5,2 по шкале Мооса.

Пример 11.

30 Получают синтетический благородный опал аналогично описанному в примере I, но термообработку ведут при температуре 600°C в течение 1 часа. Полученный опал имеет свойства, аналогичные описанным в примере I, но образец имеет микротвердость 5,9 по шкале Мооса.

Пример 12.

35 Получают синтетический благородный опал аналогично описанному в примере I, но осадок формируют из 12 слоев, последовательно осаждая глобулы аморфного кремнезема с диаметрами 150, 165, 180, 200, 220, 250, 275, 300, 330,

- II -

360, 400, 450 нм. Полученный опал имеет свойства, аналогичные описанным в примере I, но образец состоит из 12 слоев с иризацией во всей видимой части спектра, начиная от фиолетовой (I-ый слой) и кончая красной (12 слой).

5           Пример I3.

10           Получают синтетический благородный опал аналогично описанному в примере I, но осадок формируют из 2-х слоев, последовательно осаждая глобулы с размерами 250 и 280 нм. Полученный опал имеет свойства, аналогичные описанным в примере I, но образец состоит из 2-х слоев с иризацией в I-ом слое и зеленой во 2-ом слое.

#### Промышленная применимость

15           Синтетический благородный опал, получаемый предлагаемым способом, находит применение в производстве ювелирных изделий.

- 12 -

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- 5 I. Способ получения синтетического благородного опала, заключающийся в приготовлении суспензии из сферических глобул аморфного кремнезема размером 150-450 нм, получении из указанной суспензии осадка, имеющего упорядоченную структуру, сушке полученного осадка при температуре 100-150<sup>o</sup>C, пропитке осадка золев кремнезема и термообработке пропитанного осадка при температуре 400-600<sup>o</sup>C до получения целевого продукта,
- 10 о т л и ч а ю щ и й с я тем, что получают осадок кремнезема, состоящий по меньшей мере их двух слоев, причем размер глобул аморфного кремнезема каждого последующего слоя на 10-15% отличается от размера глобул предыдущего слоя, при этом после сушки осуществляют пневматолитовый отжиг осадка в присутствии паров воды при температуре 300-400<sup>o</sup>C и давлении 8-20 МПа, после чего пропитку осадка проводят золев кремнезема, полученным по золь-гель методу.
- 15 2. Способ по п.1, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что размер глобул аморфного кремнезема каждого последующего слоя осадка на 10-15% больше размера глобул предыдущего слоя.
- 20 3. Способ по п.1, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что размер глобул аморфного кремнезема каждого последующего слоя осадка на 10-15% меньше размера глобул предыдущего слоя.
- 25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 92/00259

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC<sup>5</sup> C30B 5/00,5/02; C01B33/12,33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC<sup>5</sup> C30B 5/00,5/02; C01B 33/12,33/14; B01J 17/00,17/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 4049781 (W.R.GRACE & CO.), 20 September 1977 (20.09.77) ---	1-3
A	US, A, 4073865 (UNION CARBIDE CORPORATION), 14 February 1978 (14.02.78) ---	1-3
A	GB, A, 1118595 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) 3 July 1968 (03.07.68) ---	1-3
A	N.D. Deniskina et al "Blagorodnye opaly" 1987, "Nauka", Novosibirsk, Sibirskoe otdelenie, pages 46-51, 84-94, 100-109 -----	1-3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 August 1993 (10.08.93)

Date of mailing of the international search report

16 September 1993 (16.09.93)

Name and mailing address of the ISA/

RU

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка No.  
PCT/RU 92/00259

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ СЗОВ 5/00,5/02; C01B33/12,33/14		
Согласно Международной патентной классификации (МКИ-5)		
B. ОБЛАСТИ ПОИСКА		
Проверенный минимум документации (Система классификации и индексы): МКИ-5 СЗОВ 5/00,5/02; C01B 33/12,33/14; B01J 17/00,17/04		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:		
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины):		
C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ		
Категория *)	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту No.
A	US, A, 4049781 (W.R.GRACE & CO.), 20 сентября 1977 (20.09.77)	1-3
A	US, A, 4073865 (UNION CARBIDE CORPORATION), 14 февраля 1978 (14.02.78)	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы C		<input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении
* Особые категории ссылочных документов:		
"A" документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным	"T" более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или даты приоритета и не порочащий заявку, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение.	
"E" более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее.	"X" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска: заявленное изобретение не обладает новизной и изобретательским уровнем в сравнении с документом, взятым в отдельности	
"L" документ, подвергавший сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано).	"Y" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска и порочащий изобретательский уровень заявленного изобретения в очевидном для лица, обладающего познаниями в данной области техники, сочетании с одним или несколькими документами той же категории	
"O" документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.		
"P" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета.		
"&" документ, являющийся патентом-аналогом		
Дата действительного завершения международного поиска 10 августа 1993 (10.08.93)	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске 16 сентября 1993 (16.09.93)	
Наименование и адрес Международного поискового органа: Научно-исследовательский институт государственной патентной экспертизы, Россия, 121858, Москва, Бережковская наб. 30-1, факс (095)243-33-37, телетайп 114818 ПОДАЧА	Уполномоченное лицо: В. Безбородова тел. (095)240-58-22	

Форма PCT/ISA/210 (второй лист) (июль 1992)



## ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка No.

PCT/ RU 92/00259

С. (Продолжение) ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ		
Категория *)	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту No.
A	GB, A, 1118595 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION 3 июля 1968 (03.07.68)	1-3
A	Н.Д.ДЕНИСКИНА и др. "Благородные опалы" 1987, "Наука", Новосибирск, Сибирское отделение, с.46-51, 84-94, 100-109	1-3