

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum

30. Mai 2013 (30.05.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/076195 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: (74) Anwalt: STAUDT, Armin; Sandeldamm 24a, 63450 Hanau (DE).
- C03B 19/14 (2006.01) C03B 37/014 (2006.01)*
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/073345 (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 22. November 2012 (22.11.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102011119339.5  
25. November 2011 (25.11.2011) DE  
61/569,163 9. Dezember 2011 (09.12.2011) US
- (71) Anmelder: HERAEUS QUARZGLAS GMBH & CO. KG [DE/DE]; Quarzstrasse 8, 63450 Hanau (DE).
- (71) Anmelder (nur für JP): SHIN-ETSU QUARTZ PRODUCTS CO., LTD. [JP/JP]; 22-2, Nishi-Shinjuku 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, Tokyo 160-0023 (JP).
- (72) Erfinder: FABIAN, Heinz; Westring 29, 63762 Großostheim (DE). RÖPER, Jürgen; Theodor-Storm-Strasse 12, 06809 Roitzsch (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SYNTHETIC QUARTZ GLASS BY DEPOSITION FROM THE VAPOR PHASE AND BY ATOMIZING THE LIQUID SILOXANE STARTING MATERIAL

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SYNTHETISCHEM QUARZGLAS DURCH ABSCHEIDUNG AUS DER DAMPFPHASE UND MITTELS ZERSTÄUBUNG DES FLÜSSIGEN SILOXANEINSATZMATERIALS

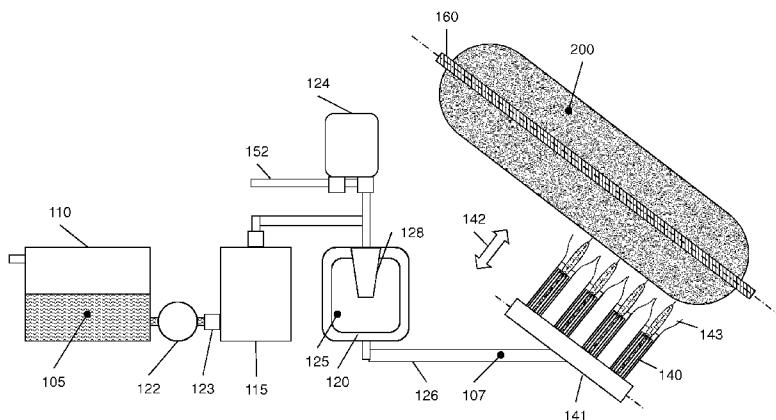


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing synthetic quartz glass, comprising the following method steps: (A) providing a liquid  $\text{SiO}_2$  starting material (105) that contains more than 70 % by weight of polyalkylsiloxane D4; (B) vaporizing the liquid  $\text{SiO}_2$  starting material (105) in a gaseous  $\text{SiO}_2$  starting vapor (107); (C) converting the  $\text{SiO}_2$  starting vapor (107) to form  $\text{SiO}_2$  particles; (D) depositing the  $\text{SiO}_2$  particles on a deposition surface (160) to form a  $\text{SiO}_2$  soot body (200); (E) vitrifying the  $\text{SiO}_2$  soot body to form the synthetic quartz glass. According to the invention, the vaporizing of the heated  $\text{SiO}_2$  starting material (105) comprises an injection phase in an expansion chamber (125), in which the  $\text{SiO}_2$  starting material (105) is atomized into fine droplets, the droplets having an average diameter of less than 5  $\mu\text{m}$ , preferably less than 2  $\mu\text{m}$ .

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas, umfassend die Verfahrensschritte: (A) Bereitstellen eines flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials (105), welches mehr als 70 Gew.-% des Polyalkylsiloxans D4 aufweist, (B) Verdampfen des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials (105) in einen gasförmigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampf (107), (C) Umsetzen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampfes (107) zu SiO<sub>2</sub>-Partikeln, (D) Abscheiden der SiO<sub>2</sub> Partikel auf einer Ablagerungsfläche (160) unter Bildung eines SiO<sub>2</sub>-Sootkörpers (200), (E) Verglasen des SiO<sub>2</sub>-Sootkörpers unter Bildung des synthetischen Quarzglases. Erfahrungsgemäß ist vorgesehen, dass das Verdampfen des erhitzen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials (105) eine Injektionsphase in eine Expansionskammer (125) umfasst, in der das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial (105) in feine Tröpfchen zerstäubt wird, wobei die Tröpfchen einem mittleren Durchmesser von weniger als 5 µm, vorzugsweise weniger als 2 µm, aufweisen.

**VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SYNTHEtISCHEM QUARZGLAS DURCH ABSCHIEDUNG AUS DER DAMPFFASE UND MITTELS ZERSTÄUBUNG DES FLÜSSIGEN SILOXANEINSATZMATERIALS****Beschreibung**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas, umfassend die Verfahrensschritte:

- (A) Bereitstellen eines flüssigen  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterials, welches mehr als 70 Gew.-% des Polyalkylsiloxans D4 aufweist,
- 10 (B) Verdampfen des flüssigen  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterials (105) in einen gasförmigen  $\text{SiO}_2$ -Einsatzdampf (107),
- (C) Umsetzen des  $\text{SiO}_2$ -Einsatzdampfes (107) zu  $\text{SiO}_2$ -Partikeln,
- (D) Abscheiden der  $\text{SiO}_2$ -Partikel auf einer Ablagerungsfläche (160) unter Bildung eines  $\text{SiO}_2$ -Sootkörpers (200),
- 15 (E) Verglasen des  $\text{SiO}_2$ -Sootkörpers unter Bildung des synthetischen Quarzglases.

**Stand der Technik**

Zur Herstellung von synthetischem Quarzglas für kommerzielle Anwendungen werden chlorfreie Einsatzmaterialien erprobt. Als Beispiel seien Monosilane, Alkoxy silane und Siloxane genannt. Eine besonders interessante Gruppe chlorfreier Einsatzmaterialien bilden die Polyalkylsiloxane (auch kurz als „Siloxane“ bezeichnet), die beispielsweise aus der EP 463 045 A1 bekannt sind. Die Stoffgruppe der Siloxane lässt sich unterteilen in offenkettige Polyalkylsiloxane und in geschlossenkettige Polyalkylsiloxane. Die Polyalkylsiloxane haben die allgemeine Summenformel  $\text{Si}_p\text{O}_p(\text{R})_{2p}$ , wobei P eine ganze Zahl  $\geq 2$  ist. Der Rest „R“ ist eine Alkylgruppe, im einfachsten Fall eine Methylgruppe.

Polyalkylsiloxane zeichnen sich durch einen besonders hohen Anteil an Silizium pro Gewichtsanteil aus, was zur Wirtschaftlichkeit ihres Einsatzes bei der Herstellung von synthetischem Quarzglas beiträgt. Wegen der großtechnischen Verfügbarkeit in hoher Reinheit wird derzeit Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS) be-

vorzugt eingesetzt. Diese Substanz wird gemäß einer von General Electric Inc. eingeführten Notation auch als „D4“ bezeichnet, wobei „D“ die Gruppe  $[(CH_3)_2Si]-0-$  repräsentiert.

#### Technische Aufgabenstellung

- 5 Das siliziumhaltige Einsatzmaterial kann dem Verbraucher, wie etwa einem Abscheidebrenner, in flüssiger Form zugeführt werden. In der Regel wird das flüssige Einsatzmaterial aber mittels eines Verdampfers in eine gasförmige oder dampfförmige Phase überführt und dem Verbraucher ein kontinuierlicher Gasstrom zugeführt. Bei den bekannten Verdampfungssystemen wird die zu verdampfende
- 10 Flüssigkeit mit einer heißen Oberfläche in Kontakt gebracht. Heiße Oberflächen können insbesondere bei organischem Einsatzmaterial zu unvorhergesehenen Veränderungen führen, wie beispielsweise Zersetzung oder Polymerisationen, so dass nicht ohne Weiteres nachvollziehbar ist, inwieweit die Zusammensetzung des Dampfes noch der der Flüssigkeit entspricht. Daraus ergibt sich eine gewisse
- 15 Variabilität und Unreproduzierbarkeit in der Prozessführung, die zu Fehlern im Partikelbildungsprozess und zu Inhomogenitäten im Sootaufbau führen kann.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von  $SiO_2$ -Sootkörpern mit hoher Materialhomogenität zu schaffen, bei dem die genannten Nachteile vermieden werden.

20

#### Allgemeine Beschreibung der Erfindung

Diese Aufgabe wird ausgehend von dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass das Verdampfen des erhitzten  $SiO_2$ -Einsatzmaterials eine Injektionsphase in einer Expansionskammer umfasst, in der das  $SiO_2$ -Einsatzmaterial in feine Tröpfchen zerstäubt wird, wobei die Tröpfchen

25 einen mittleren Durchmesser von weniger als 5  $\mu m$ , vorzugsweise weniger als 2  $\mu m$ , aufweisen.

Im Unterschied zu den bekannten Verfahren, bei denen ein Einsatzmaterial eingesetzt wird, das aus einer einzigen, möglichst reinen und definierten Siliziumverbin-

dung (z.B.  $\text{SiCl}_4$ ) besteht, wird erfindungsgemäß ein  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterial vorgeschlagen, welches Octamethylcyclotetrasiloxan (hier auch als D4 bezeichnet) als Hauptkomponente enthält.

Die Besonderheit des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass die

- 5 Verdampfung des  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterials sich durch einen besonders gleichmäßigen Wärmeeintrag auszeichnet. Im Stand der Technik ist es bekannt, Flüssigkeiten über heiße Flächen strömen zu lassen, um so einen Wärmeeintrag und eine Verdampfung zu erzielen. Allerdings führt ein solches Vorgehen bei einem  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterial, welches auf dem Polyalkylsiloxan D4 basiert, zu einer Gelbildung,
- 10 die den Verdampfer und/oder die heißen Flächen verstopfen kann. Um jenen Nachteil zu überwinden, ist es erfindungsgemäß vorgesehen, dass das  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterial in einer Expansionskammer verdampft wird. Dabei strömt das  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterial durch eine Zuführungsleitung in die Expansionskammer ein. Entgegen bekannten Verfahren, zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren
- 15 dadurch aus, dass eine Zerstäuberdüse genutzt wird. Diese ermöglicht es, das flüssige  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterial in mikrometergroße Flüssigkeitsskugeln zu zerstäuben. Solcherart Flüssigkeitsskugeln – auch als Tropfen bezeichnet – weisen eine große Oberfläche im Verhältnis zu dem Volumen auf. Durch die Kugelform ist weiterhin sichergestellt, dass ein gleichmäßiger Wärmeeintrag in die Flüssigkeit stattfindet. Somit wird der Flüssigkeitstropfen mit den D4-Molekülen gleichmäßig erwärmt und eine thermische Aufspaltung der Polyalkylsiloxane verhindert. Dadurch wird die Menge der im Verdampfungsprozess entstehenden Gele deutlich reduziert, was in einer homogeneren Dichteverteilung des Sootkörpers – und damit des Quarzglases – resultiert.
- 25 Um die erfindungsgemäßen Vorteile zu erlangen, ist es notwendig, dass der Zerstäuberkopf dafür sorgt, dass das flüssige  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterial in feine Tröpfchen zerstäubt wird, deren mittlerer Durchmesser weniger als 5 Mikrometer (im Weiteren auch „ $\mu\text{m}$ “) beträgt. Im Rahmen einer Mehrzahl von Messungen konnte ermittelt werden, dass die Gelbildung bzw. die Inhomogenitäten im Sootmaterial besonders stark reduziert wurden, wenn die Tröpfchen einen mittleren Durchmesser zwischen 0,5  $\mu\text{m}$  und 2  $\mu\text{m}$  aufweisen. Besonders bevorzugt Messreihen ergaben sich zwischen 0,5  $\mu\text{m}$  und 20 nm ( $d_{50}$ -Wert). Der Medianwert oder  $d_{50}$ -Wert ist da-

bei als Maß für die mittlere Teilchengröße die wichtigste Kenngröße. Der  $d_{50}$ -Wert beschreibt jenen Wert, bei dem 50 Prozent der Tröpfchen feiner sind und die anderen 50% grober sind als  $d_{50}$ . Darüberhinaus sollte die Schwankungsbreite der mittleren Tröpfchengröße möglichst gering sein. Besonders bevorzugte Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn die Tröpfchengrößen in der  $2\sigma$  Varianz nur um + 1  $\mu\text{m}$  und – 0,35  $\mu\text{m}$  schwankten. Diese geringe Schwankungsbreite führte dazu, dass ein sehr gleichmäßiger Nebel feiner Tröpfchen in den Innenraum der Expansionskammer eingesprührt wurde. Jene gleichmäßigen Flüssigkeitstropfen aus  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterial können dann durch Wärmeeinstrahlung der inneren Wände der Expansionskammer und/oder Wärmeübertrag aus einem erhitzten Trägergas in die Gasphase überführt werden. Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es dabei auch, zu verhindern, dass die Tröpfchen des  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterials auf Innenwände der Expansionskammer auftreffen und erst an diesen verdampfen. Vielmehr soll die Verdampfung ausschließlich im freien Raum der Expansionskammer stattfinden. Zwar mag die Innenwand der Expansionskammer erwärmt sein und die Wärmestrahlung zu einer Verdampfung der Flüssigkeitstropfen des  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterials beitragen, aber es muss verhindert werden, dass ein direkter Kontakt zwischen den erhitzten – metallischen - Innenwänden und dem  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterial auftritt. Denn, wie dargelegt, führt ein Kontakt des  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterials mit den erhitzten Innenwänden der Expansionskammer zu einer Gelbildung, die erfindungsgemäß verhindert werden soll.

Im Rahmen der Erfindung umfasst der Begriff Polyalkylsiloxan sowohl lineare als auch zyklische Molekularstrukturen. Allerdings ist es bevorzugt, wenn das  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterial als Hauptbestandteil D4 aufweist. Die Notation D3, D4, D5 entstammt einer von General Electric Inc. eingeführten Notation, bei der „D“ die Gruppe  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]$ -0- repräsentiert. Somit beschreibt D3 Hexamethylcyclotrisiloxan, D4 Octamethylcyclotetrasiloxan, D5 Decamethylcyclopentasiloxan und D6 Dodecamethylcyclohexasiloxan. In einer bevorzugten Variante ist die Hauptkomponente des  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterials D4. So ist der Anteil an D4 mindestens 70 Gew.-%, insbesondere mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 94 Gew.-% an dem  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterial.

Im Rahmen der Erfindung beschreibt der Begriff „Taupunkt“ die Temperatur, bei der sich ein Gleichgewichtszustand von kondensierender und verdunstender Flüssigkeit einstellt.

Im Rahmen der Erfindung werden die Begriffe „Verdünnungsmittel“ und „Träger-

5 gas“ gleichbedeutend verwendet.

Im Rahmen der Erfindung findet ein flüssiges SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial Verwendung, welches aus mehr als 70 Gew.-% des Polyalkylsiloxanes Octamethylcyclotetrasiloxan D4 und dessen linearem Homolog aufgebaut ist. Zusätzlich kann das flüssige SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial noch Zusatzkomponenten anderer Polyalkylcyclosiloxane

10 wie D3, D5, D6, D7 und D8 aufweisen. Die unter dem Begriff „Zusatzkomponenten“ zusammengefassten zusätzlichen Bestandteile des Einsatzmaterials haben somit Molekülmassen und Siedetemperaturen, die sich nach oben und/oder nach unten von der relativen Molekülmasse von D4 (etwa 297 g/mol) und in der Siedetemperatur von D4 (etwa 175° C) unterscheiden. Das möglicherweise Zusatzkomponenten aufweisende, flüssige SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial wird einer Reaktionszone in 15 gasförmiger Form zugeführt und dabei durch Oxidation und/oder Hydrolyse und/oder Pyrolyse zu SiO<sub>2</sub> zersetzt.

Mit dem hier offenbarten erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, auch sehr große Mengen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial gleichmäßig und schnell zu verdampfen. So-

20 mit kann die Anzahl der Verdampfer reduziert werden, die benötigt wird, um großvolumige, zylinderförmige Sootkörper mit einem Außendurchmesser von mehr als 300 mm aufzubauen. Erfindungsgemäß weisen die Verdampfer Verdampfungsra-

ten von 15 bis 25 kg pro Stunde vom Polyalkylsiloxan D4 auf. Nur mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, eine so große Menge SiO<sub>2</sub>-

25 Einsatzmaterial in die Gasphase zu überführen. Eine Nutzung bekannter Verdampfungstechnologien würde voraussetzen, dass große, stark erhitzte Metallflächen zur Verdampfung genutzt würden. Im Rahmen des Kontakts des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials mit den stark erhitzten Metallflächen würden sich aber Polymerisation und/oder thermische Aufspaltung des D4 ergeben. Diese Nachteile könnten 30 dann zu einer Verstopfung und/oder Verschlechterung der Leistungsfähigkeit des Verdampfers, sowie zu Inhomogenitäten in dem Sootkörper bzw. dem Quarzglas

führen. Nur die Zerstäubung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in seiner flüssigen Form in kleine Flüssigkeitstropfen mit einem geringen Durchmesser ermöglicht es, große Mengen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials gleichmäßig zu erhitzen, ohne dass dabei Gele oder sonstige Abfallstoffe entstehen können, die sich nachteilig auf die Wirkung

5 des Verdampfers und/oder die Homogenität des Sootkörpers auswirken können.

Um eine gleichmäßige Umsetzung der flüssigen Tröpfchen des SiO<sub>2</sub>-

Einsatzmaterials in den SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampf zu erzielen, wird vorteilhafterweise ein

Trägergas genutzt, welches durch die Expansionskammer des Verdampfers hin-  
durch strömt. Vorteilhafterweise wird dabei eine Menge zwischen 8 und 20 m<sup>3</sup>/h

10 eines Inertgases wie Stickstoff oder Argon genutzt. Dieses Trägergas sollte einen maximalen Vordruck zwischen 2 und 8 bar besitzen, um so zum einen schnell ge-  
nug durch die Expansionskammer hindurchzuströmen, andererseits aber nicht zu einer Beeinträchtigung der Zerstäuberdüse zu führen. Vorteilhafterweise ist das

Trägergas vorgewärmt und weist eine Temperatur im Bereich zwischen 130° C bis

15 180° C auf. Damit ist es möglich, ein Gemisch aus SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampf und Trä-  
gergas zu erzeugen, welches ebenfalls zwischen 130° C und 180° C aufweist und mit einem Druck zwischen 1,1 und 2 bar aus der Expansionskammer in Richtung des Verdampfers geführt wird. Die Temperatur innerhalb des Verdampfers sollte 200° C nicht überschreiten, da das D4 sonst polymerisieren könnte.

20 Eine Verringerung der Breite des Spektrums der Tröpfchengröße kann dadurch erzeugt werden, dass auf einen Flüssigkeitsstrahl eine gleichförmige, zyklische Störung aufprägt wird. Dies kann dadurch erreicht werden, dass man an der Zerstäuberdüse eine mechanische Schwingung oder eine Ultraschallquelle anlegt. Die Störung verursacht eine regelmäßige Ausbreitungswelle längs des Strahls, die schließlich den Strahl in nahezu gleichförmige Tröpfchen aufbricht. Erfindungsgemäß soll die Ausgestaltung des Zerstäuberkopfs derart sein, dass nur ein schmales Spektrum von Tröpfchengrößen erzeugt wird.

Herstellungsbedingt haben Sootkörper eine gewisse Schichtstruktur, wobei die Schichten Bereiche lokaler Änderungen der Dichte oder der chemischen Zusam-  
30 mensetzung darstellen. Es hat sich gezeigt, dass bei erfindungsgemäßem Einsatz eines Verdampfungsprozesses ein SiO<sub>2</sub>-Sootkörper mit überraschend hoher Ho-

mogenität, insbesondere mit gleichmäßiger und schwacher Ausprägung der Schichtstruktur erhalten wird. Dies erklärt sich durch die Nutzung des erfindungsgemäßen Verfahrens, welches die Erzeugung von kleinen Tröpfchen bei einem schmalen Spektrum von Tröpfchengrößen beinhaltet.

- 5 Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, dass die Zusatzkomponente D3 und/oder die Zusatzkomponente D5 maximal zwischen 0,1 Gew.-% und 2 Gew.-% eines Gesamtgewichtes des flüssigen  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterials stellen, insbesondere die Summe der Gewichtsanteile  $m_{\text{D3}} + m_{\text{D5}}$  maximal im Bereich zwischen 0,5 und 3 Gew.-%, 10 bevorzugt maximal zwischen 0,2 und 2 Gew.-% liegt. Da Dodekamethylcyclohexasiloxan (D6) und deren lineare Homologen wegen ihrer großen Molekülmasse im Vergleich zu D4 bereits in geringer Konzentration eine merkliche Veränderung der Reaktionszone und des Partikelbildungsprozesses bewirken, beträgt der Gewichtsanteil von D6 vorzugsweise nicht mehr als 100 Gew.-ppm. Durch die gerin- 15 gen Mengen der Zusatzkomponente D3 und/oder D5 lässt sich die Temperatur und das Spektrum der Tröpfchengrößen besser optimieren. Dies resultiert in ei- nem besonders homogenen  $\text{SiO}_2$ -Sootkörper.

- Bei den bekannten Verdampfungssystemen wird die zu verdampfende Flüssigkeit mit einer heißen Oberfläche in Kontakt gebracht. Heiße Oberflächen können ins- 20 besondere bei organischem Einsatzmaterial zu unvorhergesehenen Veränderungen führen, wie beispielsweise Zersetzung oder Polymerisationen, so dass nicht ohne Weiteres nachvollziehbar ist, inwieweit die Zusammensetzung des Dampfes noch der der Flüssigkeit entspricht. Daraus ergibt sich eine gewisse Variabilität und Unreproduzierbarkeit in der Prozessführung, die zu Fehlern im Partikelbil- 25 dungsprozess und zu Inhomogenitäten im Sootaufbau führen kann.

Um diese Nachteile zu überwinden, ergibt sich eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verdampfungsprozesses dadurch, dass das Verdampfen die folgenden Schritte umfasst:

- Erhitzen des  $\text{SiO}_2$ -Einsatzmaterials,

- Einführen des erhitzen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in eine Expansionskammer, so dass zumindest ein erster Teil des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials und/oder die Tröpfchen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in Folge eines Druckabfalls verdampfen.

Im Rahmen dieser Ausgestaltung findet eine Erhitzung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials

5 statt. Dabei werden Temperaturen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials zwischen 150° C und 200° C angestrebt. Höhere Temperaturen könnten gegebenenfalls zu einer Polymerisation führen. Als vorteilhaft hat sich die Verwendung eines Flüssig/Flüssig-Heizsystems erwiesen, bei dem das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial mittels einer weiteren Flüssigkeit, wie etwa Öl, erhitzt wird. Durch einen Flüssig/Flüssig-  
10 Wärmetauscher findet eine gleichmäßige, konstante Erwärmung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials statt, ohne dass dabei singuläre, heiße Bereiche auftreten, wie dies etwa bei elektrischen Heizdrähten der Fall ist. Solcherart singulärer Heizpunkte führen schnell zu Polymerisationsreaktionen, die verhindert werden sollen.

Nach dem Erhitzen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials findet ein Zerstäuben dieses erhitzen-

15 Materials in die Expansionskammer statt. Innerhalb der Expansionskammer werden das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial und/oder die Tröpfchen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in die Gasphase umgesetzt. Als besonders schonend für das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial hat es sich herausgestellt, wenn diese Verdampfung in Folge eines Druckabfalls geschieht. Dazu kann beispielsweise das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial  
20 als eine überkritische Flüssigkeit erhitzt werden. Nur durch einen entsprechenden Druck innerhalb der Aufheizvorrichtung wird ein Sieden des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials verhindert. Bei der Expansion innerhalb der Expansionskammer entspannen sich das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial und/oder die Tröpfchen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials derart, dass sie in die Gasphase übergehen. Als vorteilhaft haben sich Druckabfälle  
25 zwischen 1,8 und 5 bar herausgestellt.

Das erhitze, unter Druck stehende Einsatzmaterial wird durch einen Zuführungs-kanal in die Expansionskammer eingeführt und dann über einen entsprechenden Sprühkopf vernebelt und/oder zerstäubt. Direkt über der Zerstäuberdüse kann der genannte Druckabfall stattfinden und so für eine schnelle, aber gleichmäßige

30 Überführung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in den SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampf Sorge tragen. Im Rahmen dieser Verfahrensschritte ist vorgesehen, dass das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial unter Druck in die Zerstäuberdüse eingeführt wird. In der Zerstäu-

berdüse findet dann das Zerstäuben des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in die SiO<sub>2</sub>-Tröpfchen statt. Anschließend treten dann diese Tröpfchen – welche ebenfalls noch unter Druck stehen – in die Expansionskammer ein. Dort entsteht der eigentliche Druckabfall, der für das eigentliche Verdampfen der Tröpfchen sorgt. Vorteilhafterweise ist auch die Expansionskammer selber auf eine Temperatur im Bereich zwischen 150° C und 200° C erhitzt. Zwar soll die Expansionskammer nicht für die Verdampfung sorgen, aber die zur Verfügung gestellte Wärme, welche von den Wänden der Expansionskammer auch in das Innere der Expansionskammer strahlt, unterstützt die Verdampfung in Folge des Druckabfalls.

Das Größenspektrum der Tröpfchen hängt von einer Vielzahl an Einflussgrößen ab. Neben den rheologischen Eigenschaften der Flüssigkeit und der Geometrie der Zerstäubungsdüse ist dies insbesondere die Austrittsgeschwindigkeit der Flüssigkeit aus der Zerstäubungsdüse, die im Wesentlichen von der Druckdifferenz bestimmt wird. Innerhalb des genannten Druckdifferenzbereichs zerfällt der austretende Flüssigkeitsstrahl aufgrund turbulenter Strömung zu feinen Tropfen mit enger Tropfengrößeverteilung.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verdampfungsprozesses ergibt sich dadurch, dass das Verdampfen die Schritte umfasst:

- 20     • Erhitzen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials,
- Einführen des erhitzen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in die Expansionskammer,
- Vermischen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials und/oder der Tröpfchen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials mit einem erhitzen Verdünnungsmittel, so dass zumindest ein zweiter Teil SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in Folge einer Senkung des Taupunktes verdampft.

Im Rahmen dieser Ausführungsvariante wird zur Verdampfung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials und/oder der Tröpfchen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials ein Verdünnungsmittel genutzt. Vorteilhafterweise handelt es sich bei dem Verdünnungsmittel um ein inertes Trägergas, welches die Expansionskammer durchströmt. Aus die-

sem Grund wird im Folgenden der Begriff Verdünnungsgas und der Begriff Trägergas als gleichbedeutend angesehen.

Im Rahmen dieser Ausführungsvariante findet ebenfalls ein Erhitzen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials statt. Wie schon dargelegt, hat es sich als vorteilhaft erwiesen,

5 wenn die Erhitzung mittels eines Wärmetauschers geschieht und zu einer Erhitzung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials auf eine Temperatur im Bereich von 120 bis 200°C führt. Das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial wird durch eine entsprechende Rohrleitung in die Expansionskammer eingeführt und dort über eine Zerstäuberdüse zerstäubt.

Um einen möglichst gleichmäßigen Übergang des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in den

10 SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampf zu erzielen, kann ein Verdünnungsmittel wie etwa Stickstoff entgegen der Einsprührichtung der Tröpfchen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in die Expansionskammer eingeführt werden. Alternativ kann das Verdünnungsmittel in Richtung der Einsprührichtung der Tröpfchen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in die Expansionskammer und/oder in Richtung der Einsprührichtung des SiO<sub>2</sub>-

15 Einsatzmaterials auf den Ultraschallzerstäuber geführt werden. Der zweite Teil des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials bzw. der Tröpfchen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials verdampft beim Eintritt in die Expansionskammer, da der Partialdruck des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in der Kammer vermindert ist und so dessen Taupunkt ebenfalls sinkt. Die Besonderheit dieses Verfahrens besteht darin, dass durch die

20 Senkung des Partialdruckes auch jene Temperatur reduziert wird, bei der das flüssige SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial in die Gasphase übertritt. Je nach Menge des zugefügten, erhitzten Trägergases sinkt der Taupunkt des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials um bis zu 30° C. Entsprechend bedarf es keiner so starken Erhitzung des SiO<sub>2</sub>-

Einsatzmaterials im Vorlauf. Als Trägergase bzw. Verdünnungsmittel haben sich

25 neben Stickstoff auch Argon oder Helium bewährt. Hierbei handelt es sich um Gase, die sich in Bezug auf Polyalkylsiloxane inert verhalten, so dass Oxidations-, Polymerisations- oder Zersetzungreaktionen zwischen der Flüssigkeit und dem Trägergas, insbesondere unter Druck und höherer Temperatur, und damit eine nicht reproduzierbare Veränderung der Zusammensetzung des Einsatzmaterials

30 vermieden werden.

Wie auch bei der oben geschilderten Ausführungsvariante des Verdampfens durch Druckabfall, ermöglicht auch ein Verdampfen durch Senkung des Partialdrucks,

dass das Verdampfen des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials nicht durch metallische Oberflächen geschieht. Jene metallischen Oberflächen weisen häufig eine nicht homogene Temperaturverteilungen auf, so dass es teilweise zu Polymerisationsefekten an den besonders heißen Bereichen kommen kann. Um jene zu verhindern,

5 ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass die Verdampfung durch den Partialdruck und/oder den Druckabfall mit dem Eintritt des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials bzw. der Tröpfchen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in die Expansionskammer geschieht, ohne dass die Flüssigkeit an die Innenwände der Expansionskammer gelangt und dort verdampft.

10 Eine Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, dass das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial in Folge des Druckabfalls und/oder der Senkung des Partialdruckes zu mindestens 99,995 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 99,9995 Gew.-% in den SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampf überführt wird. Bei dieser Ausführungsform ergeben sich drei Varianten:

15 1. die Überführung der Tröpfchen des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in die Gasphase findet nur durch den Druckabfall beim Eintritt in die Expansionskammer statt, oder

2. die Überführung der Tröpfchen des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in die Gasphase findet in Folge der Senkung des Taupunktes statt oder

20 3. die Überführung der Tröpfchen des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in die Gasphase findet sowohl durch den Druckabfall als auch in Folge der Senkung des Taupunktes statt.

Um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das flüssige SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial in sehr feine Tröpfchen zerstäubt wird.

25 Deren mittlerer Durchmesser sollte dabei kleiner als 5 µm, vorzugsweise weniger als 2 µm, besonders bevorzugt weniger als 1 µm aufweisen. So wird das flüssige Einsatzmaterial umgesetzt in eine Wolke von kleinen Tröpfchen, die durch die Expansion als Folge des Druckabfalls gleichmäßig verdampfen können. Der mittlere Durchmesser ergibt sich als das arithmetische Mittel, also dem Quotient aus 30 der Summe aller beobachteten Werte und der Anzahl der Werte.

Um diese Aufteilung der Flüssigkeit in kleine Tröpfchen zu unterstützen, hat es sich als sinnvoll erwiesen, Ultraschallzerstäuber einzusetzen, welche durch die Einwirkung von Ultraschall zu einer gleichmäßigen und feinen Zerstäubung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials führen. Im Rahmen der Erfindung bezeichnet Ultraschall 5 einen Schall mit Frequenzen, die oberhalb des vom Menschen wahrgenommenen Bereiches liegen. Das umfasst Frequenzen zwischen 16 kHz und 1,6 GHz. Bei einem Ultraschallzerstäuber kann eine Flüssigkeit mit oder ohne Druckapplikation und mit oder ohne Erhitzung zerstäubt werden. So kann eine mit der Flüssigkeit benetzte Piezokeramik mittels einer hochfrequenten Wechselspannung in 10 Schwingungen versetzt werden. In Folge dessen bilden sich in der Flüssigkeit Ultraschallwellen aus, deren Maximalstärke auf einer bestimmten Flüssigkeitshöhe erreicht wird und die das Entstehen eines sogenannten Ultraschallrüssels bewirken. Aus diesem Ultraschallrüssel lösen sich kleine Flüssigkeitströpfchen oder 15 Aerosole, die für die gewünschte Anwendung benutzt werden können. Der Vorteil von Ultraschallzerstäubern besteht in der gleichmäßigen Zerstäubung veränderlicher Volumenströme, dem nahezu konstanten Tropfenspektrum über den gesamten Volumenstrombereich und der geringen Eigengeschwindigkeit der Tropfen, woraus sich eine gute Beeinflussbarkeit des Strahls ergibt. So kann durch Ultraschallzerstäuben reproduzierbar eine enge Tröpfchengrößenverteilung erzeugt 20 werden, was sich auf die Gleichmäßigkeit des Verdampfungsergebnisses positiv auswirkt.

Als weitere Alternative führt diese Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens auf, dass die Verdampfung des flüssigen Einsatzmaterials sowohl durch die Nutzung des Druckabfalles als auch durch die Senkung des Partialdruckes geschieht. Diese Variante hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, da zur 25 Erstellung von Quarzglaszylinern mit Durchmessern von bis zum 300 mm große Mengen an flüssigem Material verdampft werden müssen. Um die benötigten Materialmengen schonend und gleichmäßig von der flüssigen Phase in die Gasphase umzusetzen, hat es sich als bevorzugt erwiesen, wenn ein zumindest für Teilkomponenten überhitztes SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial in die Expansionskammer eingeführt 30 wird und dort durch Druckabfall und mittels der Nutzung eines Verdünnungsmittels in die Gasphase überführt wird. Diese Kombination der Verdampfung in Folge ei-

nes Druckabfalls und einer Senkung des Taupunktes ermöglicht es, dass von dem flüssig in den Verdampfer eingebrachten SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial nur sehr geringe Anteile (weniger als 20 ppm, bevorzugt weniger als 10 ppm, besonders bevorzugt weniger als 5 ppm) nicht verdampfen. In einzelnen Versuchen konnte der Anteil an

5 nicht verdampften SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampf sogar auf weniger als 2,5 ppm reduziert werden.

Wie dargelegt, lässt sich das flüssige SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial leichter und gleichmäßiger in die Gasphase überführen, wenn die einzelnen zu verdampfenden Mengen jeweils gering sind und eine große Oberfläche aufweisen. Erfindungsgemäß wird

10 dieses Ziel dadurch erreicht, dass die Flüssigkeit des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in feine Tröpfchen zerstäubt wird. Die zerstäubten Tröpfchen können dann über den Druckabfall und/oder die Vermischung mit dem erhitzten Verdünnungsmittel/Trägergas in die Gasphase überführt werden. Es hat sich als günstig erwiesen, wenn der Kontakt der feinen Tröpfchen mit dem heißen Trägergas in der Expansionskammer erfolgt, die auf einer Temperatur im Bereich von 150°C bis 200°C gehalten wird. Bei einer Temperatur von weniger als 150 °C besteht eine gewisse Gefahr, dass Tröpfchen nicht vollständig verdampfen, so dass Flüssigkeit in die Reaktionszone eingeschleppt wird, was zu Inhomogenitäten im Partikelbildungsprozess und zu Fehlern im Sootkörperaufbau führt, wie etwa Blasen. Bei Temperatur oberhalb von 200°C steigt die Tendenz, dass ansonsten energetisch gehemmte Reaktionen mit unreproduzierbaren und unerwünschten Reaktionsprodukten, insbesondere von Zersetzung und Polymerisationsreaktionen.

15

20

Eine weitere Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, dass die in der Zerstäuberdüse erzeugten sehr kleine, wenige

25 Mikrometer große Tröpfchen mit einem - über einen Wärmetauscher zunächst erwärmt - Trägergas (Verdünnungsgas) vermischt werden. Dieses Verfahren kann so ausgelegt werden, dass es nicht notwendig ist das flüssige SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial vorzuwärmen. Bei dieser Variante findet ein Vermischen des Trägergases und des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials vor der eigentlichen Zerstäubung ein Tröpfchen oder während der Zerstäubung in der Zerstäuberdüse statt.

30

Eine weitere Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, dass beim Einführen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in die Expansionskammer und/oder an die Zerstäuberdüse eine Zusammensetzung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials mittels eines Konzentrationsdetektors gemessen wird. Das zugeführte SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial und/oder die Tröpfchen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials werden dabei mittels des Konzentrationsdetektors, wie etwa eines Gaschromatographen – analysiert. Eine ähnliche Analysestation mit einem Konzentrationsdetektor kann auch am Ausgang der Expansionskammer angeordnet sein und die Zusammensetzung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampfes ermitteln. Einer oder beide Detektoren können Teil eines Qualitätsmanagementsystems sein und die gemessene Zusammensetzung an ein Rechnersystem übermitteln, wo die Qualität der zugefügten Materialien und Dämpfe überwacht wird.

Die feinen Tröpfchen stellen eine große Oberfläche bereit, die ein schnelles und effizientes – also energiesparendes - und insbesondere ein vollständiges Verdampfen des flüssigen Einsatzmaterials ermöglicht. Auf diese Weise sollten insbesondere Veränderungen der Zusammensetzung durch Zersetzung, Polymerisation oder Destillation weitgehend vermieden und eine definierte Zusammensetzung des dem Verbraucher zugeführten SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials und ein reproduzierbarer Partikelbildungsprozess gewährleistet werden. Deshalb wird ebenfalls die Verwendung eines synthetischen Quarzglases beansprucht, welches hergestellt wird nach dem hier offenbarten Verfahren, wobei das synthetische Quarzglas zur Produktion von optischen Fasern eingesetzt wird. Das hier offenbarte Verfahren ermöglicht die Herstellung von Quarzglas mit sehr hoher Qualität. Durch die geringen Inhomogenitäten des Sootkörpers lassen sich qualitativ hochwertige Quarzgläser erstellen, die bevorzugt für Telekommunikationsfasern, optische Fasern eingesetzt werden.

Die hier offenbarten Verfahren weisen die folgenden Vorteile gegenüber herkömmlich bekannten Verfahren auf: (1) die Homogenisierung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampfes, um so ein Homogenisierung des Sootkörpers zu erreichen; (2) eine Vereinfachung des Verdampfungsprozesses, da erfindungsgemäß auf eine vollständige Umsetzung des flüssigen Einsatzmaterials in den gasförmigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampf abgezielt wird und (3) die Fähigkeit, die Verdampfungstemperatur

durch Zugabe eines Verdünnungsgases während des Verdampfungsprozesses beträchtlich zu vermindern, um so eine alle Fraktionen des Einsatzmaterials, ohne temperaturbedingte chemische Reaktionen in die Gasphase zu überführen.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus den

- 5 Unteransprüchen und der nachfolgenden Beschreibung, in der unter Bezugnahme auf die Zeichnungen ein Ausführungsbeispiel der Erfindung im einzelnen beschrieben sind. Dabei können die in den Ansprüchen und der Beschreibung erwähnten Merkmale jeweils einzeln für sich oder in beliebiger Kombination erfundungswesentlich sein.

10

### Ausführungsbeispiel

Im Einzelnen zeigt:

**Figur 1** eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßigen Verfahrens zur Herstellung eines SiO<sub>2</sub>-Sootkörpers in schematischer Darstellung,

- 15 **Figur 2** ein schematisches Diagramm der verschiedenen Elemente des erfindungsgemäßigen Quarzglasherstellungssystems und

**Figur 3** eine schematische Darstellung einer Verdampfungskammer.

Der Ausgangspunkt des erfindungsgemäßigen Verfahrens ist dabei die Bildung eines Gasstromes aus einem SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampf 107, der als Hauptkomponente D4

- 20 enthält. Der Gasstrom wird einer Reaktionszone zugeführt, in der der SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampf unter Bildung amorpher SiO<sub>2</sub>-Partikel durch Pyrolyse, Oxidation oder Hydrolyse zu SiO<sub>2</sub> umgesetzt wird. Das sich anschließende Abscheiden der amorphen SiO<sub>2</sub>-Partikel auf einer Ablagerungsfläche 160 führt zur Bildung eines porösen SiO<sub>2</sub>-Sootkörpers 200, der durch Verglasung ein synthetisches Quarzglas bildet. Um dabei die Herstellung von großvolumigen zylinderförmigen Sootkörpern 200 mit Außendurchmessern von mehr als 300 mm mit verbesserter Materialhomogenität zu ermöglichen, offenbart die Erfindung, dass das Verdampfen des erhitzen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials eine Injektionsphase in einer Expansionskammer

umfasst, in der das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial – insbesondere in flüssiger Form - in feine Tröpfchen zerstäubt wird, wobei die Tröpfchen einem mittleren Durchmesser von weniger als 5 µm, vorzugsweise weniger als 2 µm, aufweisen.

Die in **Figur 1** dargestellte Vorrichtung dient zur Herstellung eines SiO<sub>2</sub>-

- 5 Sootkörpers 200. Entlang eines Trägerrohres 160 aus Aluminiumoxid ist eine Vielzahl in einer Reihe angeordneter Flammhydrolysebrenner 140 angeordnet. Bei einer auf höhere Produktivität abzielenden Verfahrensabwandlung wird anstelle nur eines Brenners 140 eine Vielzahl von Abscheidebrennern eingesetzt, die zur Soot-Abscheidung in einer gemeinsamen Brennerreihe entlang des rotierenden
- 10 Trägers reversierend hin- und herbewegt werden, wobei jede der Brennerflammen nur eine Teillänge des Trägerrohres 160 überstreicht.

Das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial 105 weist vorzugsweise mehr als 95 Gew.-%, bevorzugt mehr als 98 Gew.-%, insbesondere mehr als 99,5 Gew.-% des Polyalkylsiloxans D4 auf und wird der Reaktionszone in gasförmiger Form zugeführt und dabei

- 15 durch Oxidation und/oder Hydrolyse und/oder Pyrolyse zu SiO<sub>2</sub> zersetzt. Die Reaktionszone ist beispielsweise eine Brennerflamme oder ein Plasma. In der Reaktionszone entstehen SiO<sub>2</sub>-Partikel 148, die unter Bildung des SiO<sub>2</sub>-Sootkörpers auf der Ablagerungsfläche 160 schichtweise niedergeschlagen werden. Die SiO<sub>2</sub>-Partikel 148 selbst liegen in Form von Agglomeraten oder Aggregaten von SiO<sub>2</sub>-
- 20 Primärpartikeln mit Partikelgrößen im Nanometerbereich vor.

Die Flammhydrolysebrenner 140 sind auf einem gemeinsamen Brennerblock 141 montiert, der parallel zur Längsachse 161 des Trägerrohrs 160 zwischen zwei, in Bezug auf die Längsachse 161 ortsfesten Wendepunkten hin- und herbewegt wird und der senkrecht dazu verschiebbar ist, wie dies die Richtungspfeile 142 andeuten. Die Brenner 140 bestehen aus Quarzglas; ihr Mittenabstand zueinander beträgt 15 cm.

Den Flammhydrolysebrennern 140 ist jeweils eine Brennerflamme 143 zugeordnet, die eine Reaktionszone im Sinne der Erfindung darstellt. In ihr werden SiO<sub>2</sub>-Partikel gebildet und auf der Zylindermantelfläche des um seine Längsachse 161

- 30 rotierenden Trägerrohrs 160 abgeschieden, so dass schichtweise ein Sootkörper 200 mit einem Außendurchmesser von 350 mm aufgebaut wird. Während des Ab-

scheideprozesses stellt sich auf der Sootkörperoberfläche 200 eine Temperatur von etwa 1200°C ein. Den Flammhydrolysebrennern 140 werden jeweils als Brenngase Sauerstoff und Wasserstoff zugeführt sowie als Einsatzmaterial für die Bildung der SiO<sub>2</sub>-Partikel der SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampf 107. Im Rahmen der Erfindung 5 umfasst der Begriff Polyalkylsiloxane sowohl Polyalkylcyclosiloxane als auch deren lineare Homologe.

Die Herstellung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampfes 107 aus mehr als 95 Gew.-%, bevorzugt mehr als 98 Gew.-%, insbesondere mehr als 99,5 Gew.-% des Polyalkylsiloxans D4 erfolgt mittels eines Verdampfersystems 120, das einen Vorratsbehälter 110 10 für das flüssige Gemisch, eine Flüssigkeitspumpe 122, ein Durchflussmessgerät 123 für Flüssigkeit, einen MFC (mass flow controller) 124 für die geregelte Zufuhr eines Stickstoff-Trägergasstroms 152 und eine beheizbare Verdampfungskammer 125 – auch Expansionskammer – mit einer Zerstäuberdüse 128 umfasst. Der Vorratsbehälter 110, eine Pumpe 122 und eine Zerstäuberdüse 128 sind mittels flexibler metallischer Leitungen miteinander verbunden. Der Vorratsbehälter 110 wird 15 auf eine Temperatur von 130-170°C erhitzt, und die erhitzte Flüssigkeit mittels der Pumpe 122 über das Durchflussmessgerät 123 in exakter Dosierung der Zerstäuberdüse 128 zugeführt. In und mittels der Zerstäuberdüse wird das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial 105 in feine Tröpfchen – auch als SiO<sub>2</sub>-Tröpfchen bezeichnet- 20 zerstäubt, wobei die SiO<sub>2</sub>-Tröpfchen einen mittleren Durchmesser von weniger als 5 µm, vorzugsweise weniger als 2 µm, aufweisen. Dabei kann in der Verbindungsleitung zwischen Durchflussmessgerät 123 und Zerstäuber 128 ein Konzentrationsdetektor zur Überwachung der Zusammensetzung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials 105 und/oder des SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampfes 107 und/oder der SiO<sub>2</sub>-Tröpfchen vorge- 25 sehen sein.

Bei dem Zerstäuber 128 – auch als Zerstäuberdüse bezeichnet – kann es sich um einen Ultraschallzerstäuber handeln. Diese Zerstäuberdüse 128 stellt sicher, dass das flüssige SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial in feine Tröpfchen zerstäubt wird, wobei die Tröpfchen einem mittleren Durchmesser von weniger als 5 µm, vorzugsweise weniger als 2 µm, aufweisen. Je nach Ausgestaltung kann dem SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials 105 und/oder den Tröpfen ein Stickstoff-Trägergasstrom über 30 den MFC 123 mit einem Druck von 1,5 bar bis 5 bar zugeführt werden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform zerstäubt die Zerstäuberdüse 128 das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials 105 in feine Tröpfchen mit einem maximalen Durchmesser von 1 µm und schmaler Tröpfchengrößenverteilung mit einem mittleren Durchmesser (d<sub>50</sub>-Wert) von 0,7 µm, und sprüht unmittelbar danach diese Tröpfchen in

5 einer Injektionsphase in die Expansionskammer 125 des Verdampfers 120 ein.

Der Verdampfer 120 hat eine Innentemperatur von 195°C, so dass die feinen Flüssigkeitstäpfchen unmittelbar verdampfen und der Dampfstrom einem ortsfesten Flussteiler zugeführt und von diesem über wärmeisolierte flexible Medienzuführleitungen auf die einzelnen Abscheidebrenner 140 aufgeteilt wird.

10 In den Flussteiler münden auch eine Zuführleitung für die Brenngase Sauerstoff und Wasserstoff sowie eines Hilfgases (Sauerstoff), das in der Brennerflamme 143 zwischen dem Strom des Einsatzmaterials und dem Strom des Brenngases eingesetzt wird, und das einer frühzeitigen Durchmischung entgegenwirkt. Die Mischung von Brenngasen und dem SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampf 107 erfolgt somit erst in der  
15 heißen Zone der Brennerflamme 143. Nach Abschluss des Abscheideprozesses wird ein Rohr aus porösem SiO<sub>2</sub>-Soot (Sootrohr) erhalten.

**Figur 2** und **Figur 3** zeigen das System 100 zur Herstellung von Quarzglas, welches das erfindungsgemäße Verfahren nutzt. Dabei wird das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial 105 erhitzt und eine die Zerstäubung findet mittels einer Zerstäuberdüse 128 statt,  
20 die ein Ultraschall System aufweist. Das System 100 weist dazu einen Vorratstank 110 auf, aus dem das flüssige SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial 105 mittels einer nicht dargestellten Pumpe in eine Vorheizeinrichtung 115 gepumpt wird. Mittels bekannter Verfahren wird das flüssige SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial 105 in der Vorheizeinrichtung 115 auf eine erhöhte Temperatur aufgeheizt. Nach Durchströmen der Vorheizeinrichtung 115 wird das flüssige SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial 105 in die Zerstäuberdüse gepumpt. Dort findet dann das Zerstäuben der Flüssigkeit sowie das injizieren der Tröpfchen in die Expansionskammer statt. In der Expansionskammer 125 findet der Übergang der flüssigen SiO<sub>2</sub>-Tröpfchen in den gasförmigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampf 107 statt. Über eine Leitung 130 strömt der SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampf 107 zu dem Brenner 140, wo eine pyrolytische oder hydrolytische Umsetzung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampfes in SiO<sub>2</sub>-Partikel erfolgt.  
25  
30

Die Vorheizeeinrichtung 115 weist einen Zulauf 116 und einen Ablauf 117 auf. Durch den Zulauf 116 wird das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial 105 in der Vorheizvorrichtung 115 zugeführt. Innerhalb der Vorheizeeinrichtung 115 findet eine Erwärmung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials 105 statt. Dieses kann durch die Verwendung eines Heißöl-

5 systems oder eines elektrischen Heizelementes in den Wänden der Vorheizein-richtung erfolgen. Um eine gleichmäßige Aufheizung des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials 105 unter Vermeidung heißer Bereiche zu erzielen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Vorheizeeinrichtung 115 einen Strömungskanal aufweist, welcher von Heißölkänen umgeben ist. Der so realisierbare flüssig-zu-

10 flüssig Hitzetransfer erzielt eine gleichmäßige Erhitzung des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials 105. Diese Art der gleichmäßigen Erwärmung stellt sicher, dass es nicht zu temperaturbedingten chemischen Umsetzung der Polyalkylsiloxane kommt. Das erhitzte flüssige SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial 105 wird von der Vorheizein-richtung 115 in die Expansionskammer 125 durch eine Zuführungsleitung 145 ab-

15 gegeben.

Die Expansionskammer 125 definiert ein Innenvolumen für die freie Ausdehnung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampfes. Um diese Verdampfung der SiO<sub>2</sub>-Tröpfchen in den gas-förmigen Einsatzdampf zu erzielen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn in der Vorheizeeinrichtung 115 die Temperatur des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials

20 über den Siedepunkt des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials bei dem Betriebsdruck der Ex-pansionskammer erhöht wird. Eine bevorzugte Betriebstemperatur für die Vorhe-zeinrichtung 115 beträgt ungefähr 180 °C. Der Siedepunkt von D4 bei Atmosphä-rendruck beträgt ungefähr 175 °C. Um zu vermeiden, dass das flüssige SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial siedet, ist ein Rückdruck in der Vorheizeeinrichtung erforderlich.

25 Auf diese Weise wird der flüssige Reaktant als eine unterkühlte (komprimierte) Flüssigkeit in der Vorheizeeinrichtung 115 gehalten.

Wie die Figur 3 verdeutlicht, fließt das flüssige SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial aus der Vor-heizvorrichtung 115 durch die Zuführungsleitung 145 in den Innenraum der Ex-pansionskammer 125. Die Vorheizeeinrichtung 115 heizt das flüssige SiO<sub>2</sub>-

30 Einsatzmaterial 105 genügend auf, so dass dieser nahezu vollständig verdampft, während dessen Druck beim Eintreten in das Innenvolumen der Expansionskam-mer 125 abfällt. Eine solche sofortige Verdampfung findet nur dann statt, wenn die

Vorheizeinrichtung 115 die Temperatur des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials über den Siedepunkt des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials bei dem Betriebsdruck der Expansionskammer 125 erhöht hat. Die Menge der Tröpfchen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials, die sofort verdampfen, hängt somit von der Heizmenge ab, die in der Vorheizeinrichtung 115 dem flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial zugeführt wird.

Alternativ ist es auch möglich, das System 100 zu nutzen, ohne dass das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial 105 erhitzt wird. Dabei findet eine Zerstäubung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials lediglich mittels der Zerstäuberdüse 128 statt, ohne dass das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial auf eine erhöhte Temperatur erhitzt wird. Ein zusätzlicher Wärmeeintrag kann dabei durch ein Trägergas erfolgen, welches beispielsweise ebenfalls durch die Zerstäuberdüse 128 geführt wird. Im prinzipiellen Aufbau unterscheidet sich solch eine Ausführungsvariante von der in Figur 3 gezeigten nur dadurch, dass keine Vorheizeinrichtung 115 benötigt wird.

Als Verdünnungsmittel 152 hat sich insbesondere Stickstoff als vorteilhaft erwiesen. Andere Verdünnungsmittel, wie beispielsweise Argon oder Helium, können ebenfalls verwendet werden, wenn dieses erwünscht ist. Hierbei handelt es sich um Gase, die sich in Bezug auf Polyalkylsiloxane inert verhalten, so dass Oxidations-, Polymerisations- oder Zersetzungreaktionen zwischen der Flüssigkeit und dem Trägergas, insbesondere unter Druck und höherer Temperatur, und damit eine nicht reproduzierbare Veränderung der Zusammensetzung des Einsatzmaterials vermieden werden. Durch das Hinzuführen des Verdünnungsmittels wird der Partialdruck des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials – hier der Tröpfchen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials - in der Expansionskammer 125 vermindert und so dessen Tropfpunkt erniedrigt. Dadurch bedarf es keiner hohen Erhitzung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in der Vorheizeinrichtung 115. Vielmehr reichen Temperaturen zwischen 130°C und 170°C aus, um eine vollständige Umsetzung des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials in den SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampf sicherzustellen. Ziel ist es dabei, dass das Verdampfen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials eine Injektionsphase umfasst, in der das Einsatzmaterial in flüssiger Form in feine Tröpfchen zerstäubt wird, und eine Verdampfungsphase, in der die feinen Tröpfchen durch Kontakt mit einem heißen Trägergas, aber ohne Kontakt mit Wandungen der Expansionskammer 125 schnell und effizient vollständig verdampft wird.

Die Figur 3 verdeutlicht die erfindungsgemäße Verdampfung. Das aufgeheizte SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial 105 wird durch die Zuführungsleitung 145 der Expansionskammer 125 zugeführt. Am Ende der Zuführungsleitung 145 im Inneren der Expansionskammer 125 weist die Zuführungsleitung 145 einen düsenartigen Zerstäuberdüse 128 auf. Mittels der Zerstäuberdüse 128 – die vorzugsweise ein Ultraschallzerstäuber ist – wird das flüssige SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial 105 in feine Tropfen zerstäubt, welche einen mittleren Durchmesser von weniger als 5 µm, bevorzugt weniger als 2 µm, insbesondere weniger als einem µm aufweisen. Besonders bevorzugt Messreihen ergaben sich zwischen 0,5 µm und 20 nm (d<sub>50</sub>-Wert). Der Medianwert oder d<sub>50</sub>-Wert ist dabei als Maß für die mittlere Teilchengröße die wichtigste Kenngröße. Der d<sub>50</sub>-Wert beschreibt jenen Wert, bei dem 50 Prozent der Tröpfchen feiner sind und die anderen 50% grober sind als d<sub>50</sub>.

Durch den Druckabfall, der beim Austritt aus der Zerstäuberdüse 128 auftritt wird ein wesentlicher Teil der Tröpfchen in die Gasphase überführt. Zusätzlich wird durch die Medienleitung 150 ein auf ca. 130°C bis ca. 200°C vorgewärmer Stickstoffstrom in die Expansionskammer 125 und/oder die Zerstäuberdüse 128 geleitet. Vorteilhafterweise weist der Stickstoffstrom eine Temperatur auf, die im Wesentlichen – also auf +/- 10°C – der Temperatur des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials 105 entspricht. Der Stickstoffstrom kann der Sprührichtung des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials 105 entgegen strömen, um so eine starke Vermischung und eine ausreichende Wärmeübertragung sicherzustellen.

Es ist nicht vorgesehen, dass sich Teile des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials 105 – die Tröpfchen- an den Wänden der Expansionskammer 125 niederschlagen und/oder dort thermisch verdampft werden. Durch die Leitung 130 findet der Abfluss des gasförmigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampfes 107 zu dem Brenner 140 statt. Im Brenner 140 wird der SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampfes 107 durch Pyrolyse, Oxidation oder Hydrolyse zu SiO<sub>2</sub>-Partikel 148 – auch als SiO<sub>2</sub> oder Soot oder SiO<sub>2</sub>-Soot bezeichnet – umgesetzt.

Bezugszeichenliste

100	System
105	SiO <sub>2</sub> -Einsatzmaterial
107	SiO <sub>2</sub> -Einsatzdampf
5	110 Vorratstank / Vorratsbehälter
	115 Vorheizeinrichtung
	116 Zulauf
	117 Ablauf
	120 Verdampfer / Verdampfersystem
10	122 Flüssigkeitspumpe
	123 Durchflussmessgerät
	124 MFC ( <u>mass flow controller</u> )
	125 Expansionskammer / Verdampfungskammer
	126 Leitung
15	127 Flussteiler
	128 Zerstäuberdüse
	130 Leitung
	140 Brenner / Flammhydrolysebrenner
	141 Brennerblock
20	142 Bewegung von 140
	143 Brennerflamme
	145 Zuführungsleitung
	148 SiO <sub>2</sub> -Soot
	150 Medienleitung
25	151 Vorratsbehälter
	152 Verdünnungsmittel
	160 Ablagerungsfläche / Trägerrohr
	161 Längsachse von 160
	200 Sootkörper

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas, umfassend die Verfahrensschritte:
  - (A) Bereitstellen eines flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials (105), welches mehr als 70 Gew.-% des Polyalkylsiloxans D4 aufweist,
  - 5 (B) Verdampfen des flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials (105) in einen gasförmigen SiO<sub>2</sub> Einsatzdampf (107),
  - (C) Umsetzen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampfes (107) zu SiO<sub>2</sub> Partikeln,
  - (D) Abscheiden der SiO<sub>2</sub> Partikel auf einer Ablagerungsfläche (160) unter 10 Bildung eines SiO<sub>2</sub> Sootkörpers (200),
  - (E) Verglasen des SiO<sub>2</sub>-Sootkörpers unter Bildung des synthetischen Quarzglases,
- dadurch gekennzeichnet, dass
- das Verdampfen des erhitzten SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials (105) eine Injektionsphase in einer Expansionskammer (125) umfasst, in der das SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial (105) in feine Tröpfchen zerstäubt wird, wobei die Tröpfchen einem mittleren Durchmesser von weniger als 5 µm, vorzugsweise weniger als 2 µm, aufweisen.
- 15
2. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssigen SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterial (105) mehr als 95 Gew.-% insbesondere mehr als 99,5 Gew.-% des Polyalkylsiloxans D4 aufweist.
- 20
3. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdampfen die Schritte umfasst:
  - 25 • Erhitzen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials (105),
  - Einführen des erhitzten SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials (105) in eine Expansionskammer (125), so dass zumindest ein erster Teil des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials (105) in Folge eines Druckabfalls verdampft.

4. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdampfen die Schritte umfasst:
  - Erhitzen des SiO<sub>2</sub>- Einsatzmaterials (105),
  - Einführen des erhitzten SiO<sub>2</sub>- Einsatzmaterials (105) in eine Expansionskammer (125),
  - Vermischen des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials (105) mit einem erhitzten Verdünnungsmittel (152), so dass zumindest ein zweiter Teil des SiO<sub>2</sub>-Einsatzmaterials (105) in Folge einer Senkung des Taupunktes verdampft.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das SiO<sub>2</sub>- Einsatzmaterial (105) infolge des Druckabfalls und/oder der Senkung des Partialdruckes zu mindestens 99,995 Gew.-%, bevorzugt mindestens 99,9995 Gew.-% in den SiO<sub>2</sub>-Einsatzdampf (107) überführt wird.
6. Verwendung eines synthetischen Quarzglases hergestellt nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche zur Produktion von optischen Fasern.

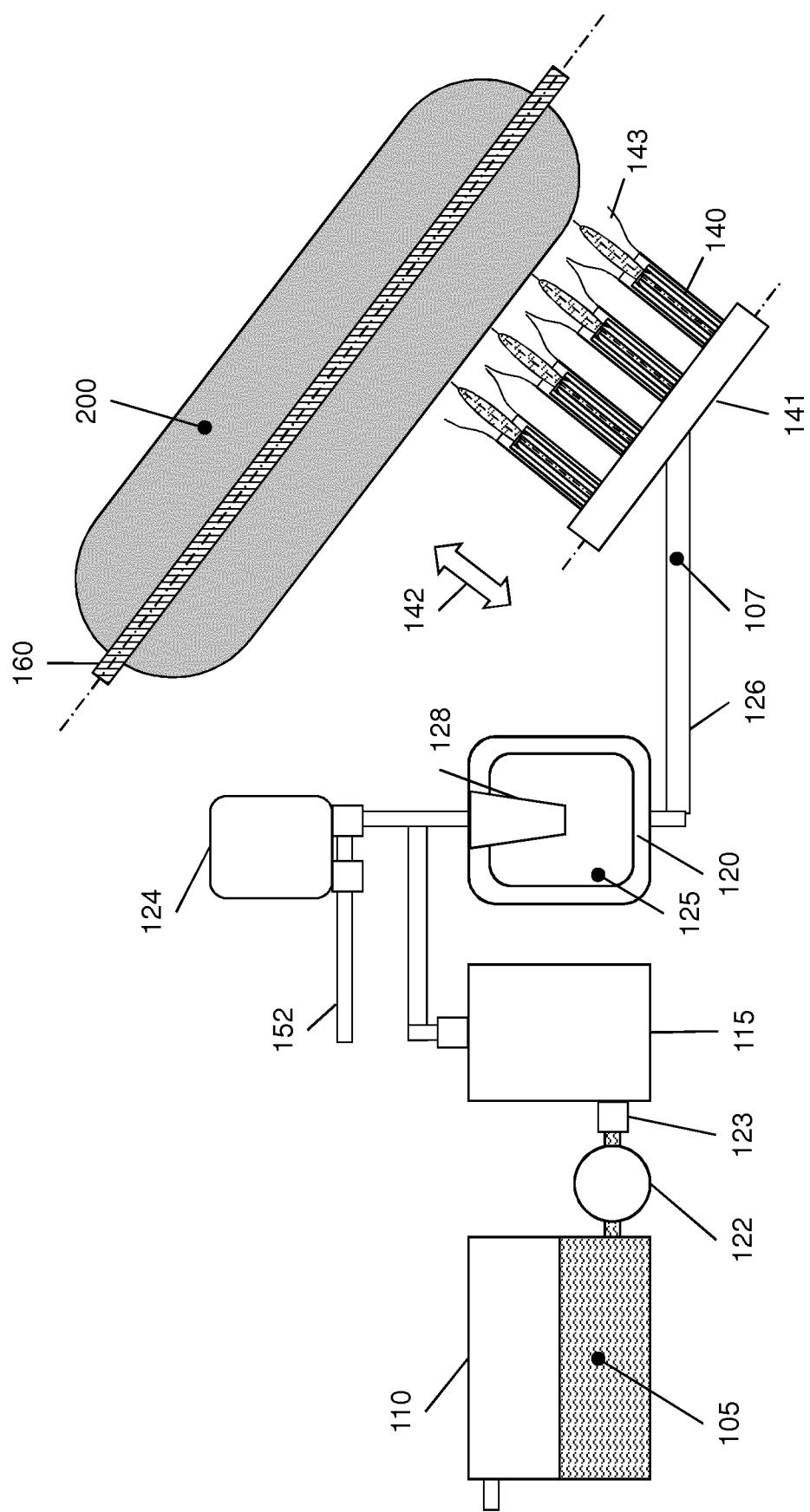


Fig. 1

Fig. 2

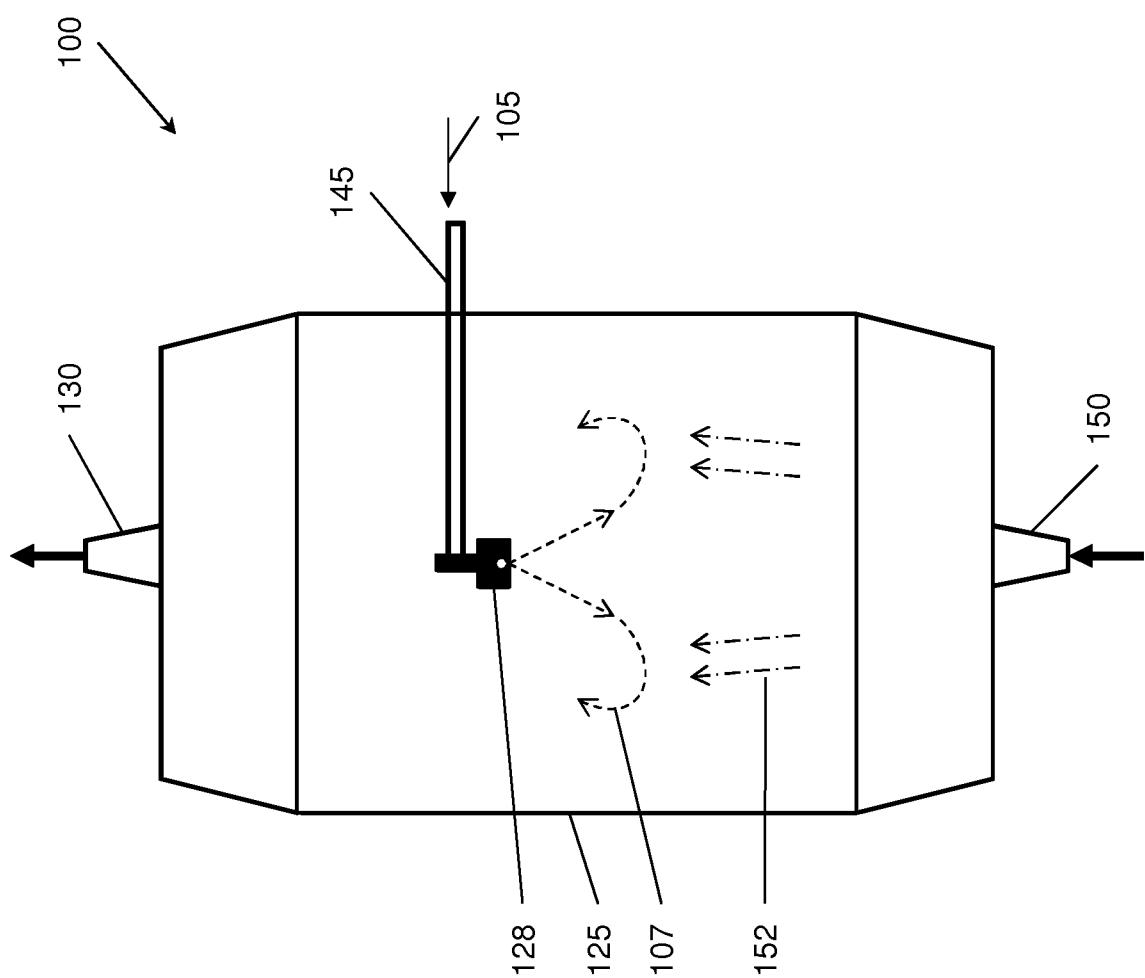
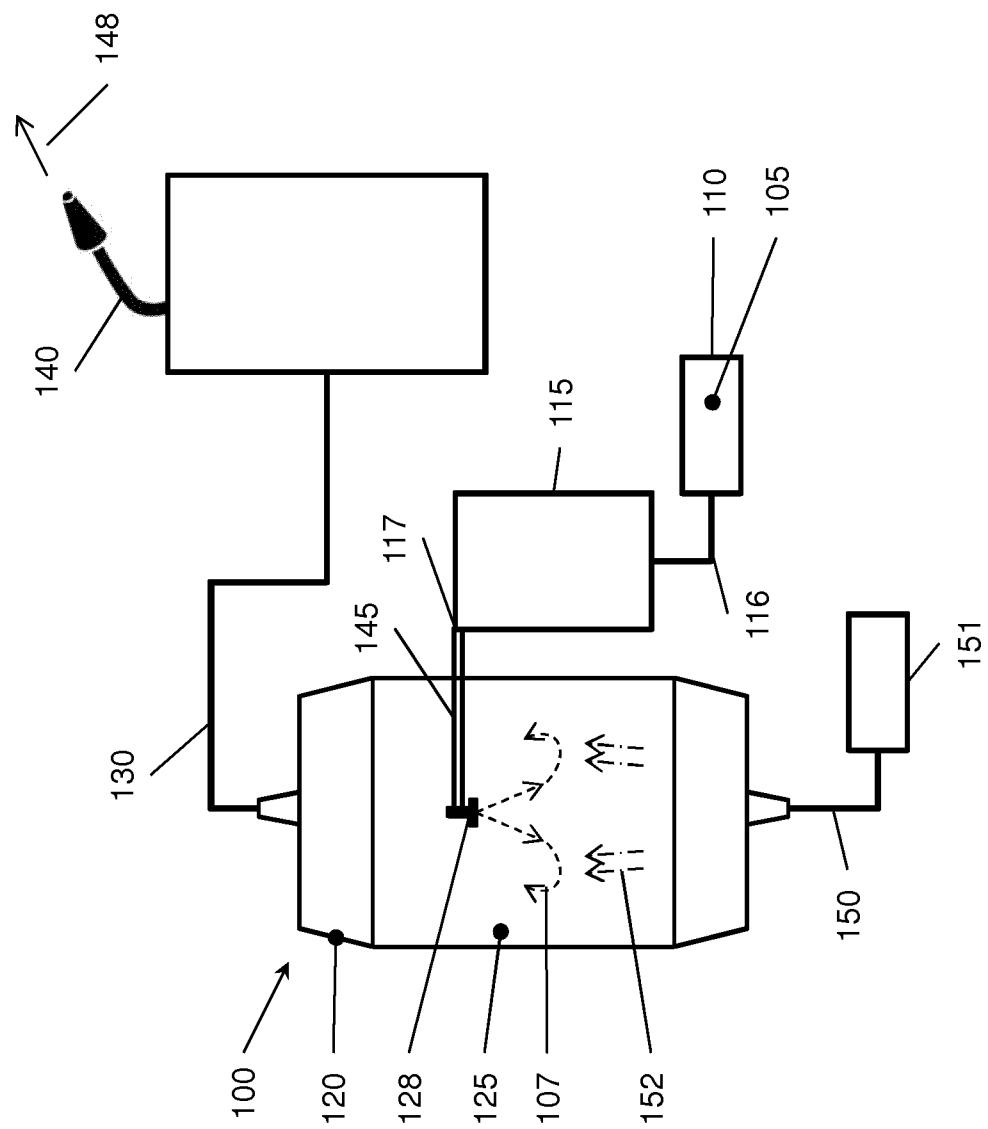


Fig. 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/073345

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C03B19/14 C03B37/014  
ADD.

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)  
C03B

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)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 705 127 B1 (CAIN MICHAEL B [US] ET AL) 16 March 2004 (2004-03-16) column 7, lines 16,36-50; claims 1,4; figure 1	6
A	----- US 5 110 335 A (MILLER THOMAS J [US] ET AL) 5 May 1992 (1992-05-05) column 5, lines 18-22; claim 1; figure 3	1
X	----- US 6 546 757 B1 (MORSE THEODORE F [US]) 15 April 2003 (2003-04-15) column 6, lines 35-45; claims 1,4,6; figure 2	6
A	----- WO 99/06331 A1 (CORNING INC [US]) 11 February 1999 (1999-02-11) page 13, lines 1-7; claims 1,2; figures 1-4; example 3	1
	----- -/-	

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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  14 February 2013	Date of mailing of the international search report  28/02/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Stroud, Jeremy

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/073345

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/03781 A1 (CORNING INC [US]) 28 January 1999 (1999-01-28)	6
A	page 12, lines 3-10; claims 1-3,7,10; figures 1,2 page 7, line 28 - page 8, line 21 -----	1
X	WO 01/66476 A1 (CORNING INC [US]) 13 September 2001 (2001-09-13)	6
A	page 4, line 15.16 -----	1
X	WO 90/10596 A1 (TSL GROUP PLC [GB]; WELLS PETER JOHN [GB]) 20 September 1990 (1990-09-20) cited in the application claims 1-11 -----	6
A	WO 2004/065314 A1 (HERAEUS QUARZGLAS [DE]; SHINETSU QUARTZ PROD [JP]; TROMMER MARTIN [DE]) 5 August 2004 (2004-08-05) claims 1-12; figure 1 -----	1
1		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/073345

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6705127	B1	16-03-2004	NONE	
US 5110335	A	05-05-1992	EP 0463783 A1 JP 4228444 A US 5110335 A	02-01-1992 18-08-1992 05-05-1992
US 6546757	B1	15-04-2003	NONE	
WO 9906331	A1	11-02-1999	AU 741598 B2 AU 8293098 A BR 9811514 A CA 2295808 A1 CN 1265082 A EP 1017640 A1 ID 24379 A JP 2001512085 A US 6312656 B1 WO 9906331 A1	06-12-2001 22-02-1999 26-09-2000 11-02-1999 30-08-2000 12-07-2000 13-07-2000 21-08-2001 06-11-2001 11-02-1999
WO 9903781	A1	28-01-1999	AU 741475 B2 AU 7963298 A BR 9810245 A CA 2289765 A1 CN 1261329 A EP 0998428 A1 ID 23876 A JP 2001510134 A US 5979185 A WO 9903781 A1	29-11-2001 10-02-1999 19-09-2000 28-01-1999 26-07-2000 10-05-2000 25-05-2000 31-07-2001 09-11-1999 28-01-1999
WO 0166476	A1	13-09-2001	AU 3090601 A TW 490313 B US 6598425 B1 WO 0166476 A1	17-09-2001 11-06-2002 29-07-2003 13-09-2001
WO 9010596	A1	20-09-1990	AT 141901 T AU 638702 B2 CA 2047187 A1 DE 69028300 D1 DE 69028300 T2 DK 0463045 T3 EP 0463045 A1 ES 2092505 T3 GB 2245553 A JP 2744695 B2 JP H04505149 A WO 9010596 A1	15-09-1996 08-07-1993 16-09-1990 02-10-1996 06-03-1997 10-02-1997 02-01-1992 01-12-1996 08-01-1992 28-04-1998 10-09-1992 20-09-1990
WO 2004065314	A1	05-08-2004	DE 10302914 A1 EP 1590303 A1 JP 2006516525 A US 2006107693 A1 WO 2004065314 A1	12-08-2004 02-11-2005 06-07-2006 25-05-2006 05-08-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/073345

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C03B19/14 C03B37/014  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C03B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 705 127 B1 (CAIN MICHAEL B [US] ET AL) 16. März 2004 (2004-03-16)	6
A	Spalte 7, Zeilen 16,36-50; Ansprüche 1,4; Abbildung 1	1
X	-----	
X	US 5 110 335 A (MILLER THOMAS J [US] ET AL) 5. Mai 1992 (1992-05-05)	6
A	Spalte 5, Zeilen 18-22; Anspruch 1; Abbildung 3	1
X	-----	
X	US 6 546 757 B1 (MORSE THEODORE F [US]) 15. April 2003 (2003-04-15)	6
A	Spalte 6, Zeilen 35-45; Ansprüche 1,4,6; Abbildung 2	1
	-----	
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14. Februar 2013

28/02/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stroud, Jeremy

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/073345

**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/06331 A1 (CORNING INC [US]) 11. Februar 1999 (1999-02-11)	6
A	Seite 13, Zeilen 1-7; Ansprüche 1,2; Abbildungen 1-4; Beispiel 3 -----	1
X	WO 99/03781 A1 (CORNING INC [US]) 28. Januar 1999 (1999-01-28)	6
A	Seite 12, Zeilen 3-10; Ansprüche 1-3,7,10; Abbildungen 1,2 Seite 7, Zeile 28 - Seite 8, Zeile 21 -----	1
X	WO 01/66476 A1 (CORNING INC [US]) 13. September 2001 (2001-09-13)	6
A	Seite 4, Zeile 15.16 -----	1
X	WO 90/10596 A1 (TSL GROUP PLC [GB]; WELLS PETER JOHN [GB]) 20. September 1990 (1990-09-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-11 -----	6
A	WO 2004/065314 A1 (HERAEUS QUARZGLAS [DE]; SHINETSU QUARTZ PROD [JP]; TROMMER MARTIN [DE]) 5. August 2004 (2004-08-05) Ansprüche 1-12; Abbildung 1 -----	1
1		

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/073345

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6705127	B1	16-03-2004		KEINE		
US 5110335	A	05-05-1992	EP JP US	0463783 A1 4228444 A 5110335 A		02-01-1992 18-08-1992 05-05-1992
US 6546757	B1	15-04-2003		KEINE		
WO 9906331	A1	11-02-1999	AU AU BR CA CN EP ID JP US WO	741598 B2 8293098 A 9811514 A 2295808 A1 1265082 A 1017640 A1 24379 A 2001512085 A 6312656 B1 9906331 A1		06-12-2001 22-02-1999 26-09-2000 11-02-1999 30-08-2000 12-07-2000 13-07-2000 21-08-2001 06-11-2001 11-02-1999
WO 9903781	A1	28-01-1999	AU AU BR CA CN EP ID JP US WO	741475 B2 7963298 A 9810245 A 2289765 A1 1261329 A 0998428 A1 23876 A 2001510134 A 5979185 A 9903781 A1		29-11-2001 10-02-1999 19-09-2000 28-01-1999 26-07-2000 10-05-2000 25-05-2000 31-07-2001 09-11-1999 28-01-1999
WO 0166476	A1	13-09-2001	AU TW US WO	3090601 A 490313 B 6598425 B1 0166476 A1		17-09-2001 11-06-2002 29-07-2003 13-09-2001
WO 9010596	A1	20-09-1990	AT AU CA DE DE DK EP ES GB JP JP WO	141901 T 638702 B2 2047187 A1 69028300 D1 69028300 T2 0463045 T3 0463045 A1 2092505 T3 2245553 A 2744695 B2 H04505149 A 9010596 A1		15-09-1996 08-07-1993 16-09-1990 02-10-1996 06-03-1997 10-02-1997 02-01-1992 01-12-1996 08-01-1992 28-04-1998 10-09-1992 20-09-1990
WO 2004065314	A1	05-08-2004	DE EP JP US WO	10302914 A1 1590303 A1 2006516525 A 2006107693 A1 2004065314 A1		12-08-2004 02-11-2005 06-07-2006 25-05-2006 05-08-2004