[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08G 77/34
C08L 83/04 C03B 19/14
C03B 20/00 C03B 37/022

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96109608.X

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1152079C

[22] 申请日 1996.8.30 [21] 申请号 96109608.X
[30] 优先权
[32] 1995. 9. 1 [33] US [31] 60/003116
[32] 1995.12.19 [33] US [31] 08/574961
[71] 专利权人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州
[72] 发明人 D·L·亨德森 D·R·鲍尔斯
审查员 刘 亚

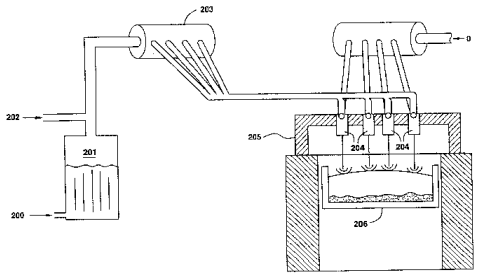
[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 朱黎明

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 7 页

[54] 发明名称 纯化聚烷基硅氧烷的方法及所得产物

[57] 摘要

本发明涉及一种纯化的聚烷基硅氧烷组合物，它在常压下的沸点低于 250℃，其中所含常压下沸点高于 250℃的高沸点杂质，包括硅氧烷和以硅烷醇为末端的硅氧烷，其总浓度低于 14ppm。 本发明还涉及一种制备纯化的聚烷基硅氧烷组合物的方法，制得的纯化的聚烷基硅氧烷组合物在常压下的沸点低于 250℃，该方法包括蒸馏一种聚烷基硅氧烷起始材料，该起始材料所含常压下沸点高于 250℃的高沸点杂质的总浓度至少为 14ppm，蒸馏条件能有效地产生常压下沸点低于 250℃的纯化的聚烷基硅氧烷组合物，使其中所含常压下沸点高于 250℃的高沸点杂质的总浓度低于 14ppm。 在较佳实施例中，低沸点组分(包括硅烷醇以及较好也包括六甲基环丁硅氧烷)被减少至 100ppm 以下。 本发明还涉及将所述纯化的聚烷基硅氧烷组合物转化为熔凝石英玻璃的生产方法。



ISSN1008-4274

1. 一种纯化的聚烷基硅氧烷组合物，它包括：

在常压下沸点低于250℃的聚烷基硅氧烷，和

小于14ppm的高沸点杂质，所述高沸点杂质包括硅氧烷和硅烷醇封端的硅氧烷，其在常压下的沸点高于250℃。

2. 如权利要求1所述的纯化的聚烷基硅氧烷组合物，其特征还在于所述纯化的聚烷基硅氧烷组合物包括小于6ppm的所述高沸点杂质。

3. 如权利要求1所述的纯化的聚烷基硅氧烷组合物，其特征还在于所述纯化的聚烷基硅氧烷组合物包括不超过100ppm分子量小于250克/摩尔的六甲基环丙硅氧烷和硅烷醇。

4. 如权利要求1所述的纯化的聚烷基硅氧烷组合物，其特征还在于该纯化的聚烷基硅氧烷组合物包括选自六甲基环丙硅氧烷、八甲基环丁硅氧烷、十甲基环戊硅氧烷、十二甲基环己硅氧烷和它们的混合物中的一种聚甲基环硅氧烷。

5. 如权利要求1所述的纯化的聚烷基硅氧烷组合物，其特征还在于该纯化的聚烷基硅氧烷组合物包括六甲基乙硅氧烷。

6. 如权利要求1所述的纯化的聚烷基硅氧烷组合物，其特征还在于所述高沸点杂质的组分具有双峰分布，且组分的中间分子量大于900克/摩尔。

7. 如权利要求4所述的纯化的聚烷基硅氧烷组合物，其特征还在于所述聚甲基环硅氧烷是八甲基环丁硅氧烷。

8. 如权利要求1所述的纯化的聚烷基硅氧烷组合物，其特征还在于所述纯化的聚烷基硅氧烷组合物包括聚甲基氢环硅氧烷。

9. 如权利要求1所述的纯化的聚烷基硅氧烷组合物，其特征在于所述纯化的聚烷基硅氧烷组合物包括小于2ppm的所述高沸点杂质。

10. 如权利要求9所述的纯化的聚烷基硅氧烷组合物，其特征在于所述纯化的聚烷基硅氧烷组合物包括小于0.25ppm的所述高沸点杂质。

11. 一种制备权利要求1所述的纯化的聚烷基硅氧烷组合物的方法，该方法包括：

提供一种含有高沸点杂质的聚烷基硅氧烷起始材料，所述高沸点杂质包括硅氧烷和硅烷醇封端的硅氧烷，其在常压下的沸点高于250℃，总浓度至少为14ppm；和

蒸馏该聚烷基硅氧烷起始材料，蒸馏的条件可有效地产生纯化的聚烷基硅氧

烷组合物，该组合物在常压下的沸点低于250℃，并且所述高沸点杂质的总浓度低于14ppm。

12.如权利要求11所述的方法，其特征还在于所述聚烷基硅氧烷起始材料中高沸点杂质的总浓度高达200ppm。

13. 如权利要求11所述的方法，其特征还在于所述聚烷基硅氧烷起始材料包含一定浓度的分子量低于250克/摩尔的、包括硅烷醇的低沸点杂质；所述低沸点杂质的浓度在所述蒸馏过程中被降低。

14. 如权利要求11所述的方法，其特征还在于所述蒸馏是在常压下进行的。

15. 如权利要求11所述的方法，其特征还在于所述提供一种聚烷基硅氧烷起始材料的步骤包括：

蒸馏含有聚烷基硅氧烷与硅烷醇的混合物，使大部分硅烷醇从混合物中分离出来，得到一种聚烷基硅氧烷馏出物；和

让该聚烷基硅氧烷馏出物通过碳滤器和分子筛床，由此产生所述的聚烷基硅氧烷起始材料。

16. 如权利要求11所述的方法，其特征在于所述蒸馏是在真空中减压下进行的。

17. 如权利要求11所述的方法，其特征在于所述蒸馏是在这样的温度下进行的，即聚烷基硅氧烷的起始材料的蒸气压超过所述蒸馏的总压力。

18. 权利要求1所述组合物在制造熔凝石英玻璃中的用途。

纯化聚烷基硅氧烷的方法及所得产物

本发明涉及一种纯化聚烷基硅氧烷的方法，一种由纯化的聚烷基硅氧烷制造熔凝石英玻璃的方法，以及所得的纯化聚烷基硅氧烷产物和由它制得的熔凝石英玻璃。

用气态反应物制备金属氧化物时，常以 $SiCl_4$，$GeCl_4$，$POCl_3$，$ZrCl_4$，$TiCl_4$，和 BCl_3作为气体源，虽然这些材料具有某些不理想的化学性质。SiCl4 常用来制造高纯度石英玻璃。如美国专利 3,698,936 所揭示，可用几种反应通过氧化 SiCl4 而制造高纯度熔凝石英玻璃；如：

(1) $SiCl_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 2Cl_2$，

(2) $SiCl_4 + 2/3\ O_3 \rightarrow SiO_2 + 2Cl_2$，或

(3) $SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl$，

其中使用了燃烧器或喷嘴组件将反应物气体输送至反应空间。反应(2)很少发生和使用。这些反应每种都有其固有的经济上的缺点。而且，这些反应是通过热解和水解来氧化 $SiCl_4$，其缺点是会产生有毒和腐蚀性的盐酸或氯等副产物。

虽然前两个反应在理论上可以发生，但一般需要某种辅助燃料来达到热解温度。至于第三个反应，$SiCl_4$ 的水解导致盐酸(HCl)的形成，这种副产物不仅对于许多淀积基底材料和对于反应设备是有害的，而且破坏环境。而抑制散逸的系统，由于盐酸的腐蚀性所引起的设备的停机、损耗和维修，成本非常昂贵。可是尽管有处理盐酸副产物的问题，由于经济原因，第三种反应，即 $SiCl_4$ 的水解，仍然是工业上制造熔凝石英的优先选用的方法。

虽然多年来水解 $SiCl_4$ 是工业上生产高纯度熔凝石英的优先选用的方法，世界各地对环境保护日益敏感，政府对有害散逸源的规定更为严格，促使人们去寻求对环境影响较小的原料。对散逸源的法规要求在将废气释放至大气之前，把盐酸($SiCl_4$水解的副产物)清除掉。满足这些法规所带来的经济后果，就使得用卤化物基原料来制造熔凝石英在工业上不那么有吸引力了。

作为另一种方法，也可通过硅烷的热分解和氧化来生产高纯度熔凝石英。硅烷是一种类似于烃类，而其中的碳被硅取代的含硅化合物。(为清楚起见，注意硅氧烷是有一个氧原子键合两个硅原子，即有 Si—O—Si 的化合物)。但是，由于将

空气引入密闭的装有硅烷的容器中，会发生剧烈的反应，热分解和氧化在处理时需要采取安全措施。硅烷可与二氧化碳，一氧化二氮，氧，或水反应生成制造半导体或其它器件时可能有用的各种高纯度材料。但是硅烷太昂贵而且太活泼，因此除了小规模的，极高纯度的应用以外，不能考虑工业应用。

有许多专利说明了用氯化物基原料制备高纯度金属氧化物，尤其是熔凝石英的方法，如美国专利 4,491,604，3,666,414，3,486,913，2,269,059，3,416,890，2,239,551，2,326,059，2,272,342，和 4,501,602。

本领域中也有一些用硅烷化合物制备高纯度熔凝石英的专利，如日本专利申请 90838—1985，美国专利 3,117,838，4,810,673 和 4,242,487。

如果能找到不含卤化物的硅化合物来代替制备高纯度石英玻璃时一般所用的卤化硅原料，从经济理由和环境理由来说都是极为理想的。这种不含卤化物的原料在玻璃制造过程中将产生二氧化碳和水作为副产物，而不产生有毒和腐蚀性的 Cl 和 HCl。参看美国专利 5,043,002 和 5,152,819。虽然这样做可避免 HCl 的形成，但还是有一些问题，特别是当制备的玻璃是用来形成光波导纤维时更是这样。本发明人发现，例如在聚烷基硅氧烷原料中存在高沸点杂质，可导致在把气态反应物携带到燃烧器的管道内或在燃烧器本身内部，从而形成凝胶沉积物。这将导致微粉预制棒(soot preform)的沉积率降低，而微粉预制棒随后固化成拉丝预制棒(blank)，再由之拉制光纤。而且，高分子量、高沸点杂质的微粒可能沉积在拉丝预制棒上，产生缺陷或聚集缺陷，对随后拉制的光纤的质量产生有害的影响，甚至需将整根拉丝预制棒废弃。

所述缺陷是玻璃基体内的小汽泡(直径 0.1—4.0 毫米)。它们可由杂质(例如未燃烧的成为凝胶的聚烷基硅氧烷)在熔凝石英内形成。缺陷的引发点可以是一个很小的硅氧烷凝胶微粒。硅氧烷沉积在玻璃基体上以后，在高温下分解，放出气体导致缺陷的形成。

聚集缺陷是光纤预制棒中较大的玻璃缺陷。它们由一连串缺陷构成，成为线状、漏斗状或花朵状的聚集体。聚集缺陷的引发点可以是一个大的凝胶颗粒。当凝胶颗粒撞击多孔的预制棒以后，它使预制棒的表面形成一个突起的区域。由于聚集缺陷是一个突起的部位，就有更多的热量传输至该部位。由于热传输增加，在该部位发生更多的热泳，使不完善区生长，留下一连串缺陷。形成聚集缺陷的结果，是受影响的那部分光纤预制棒不能正常固化，而在拉丝预制棒上所引起的不规则性将产生有缺陷的光纤。

因此，人们需要纯化的聚烷基硅氧烷组合物，这种组合物中高沸点杂质的浓

度很低，可用作原料制备高纯度熔凝石英玻璃以及由其构成的物品，包括光导纤维。本发明的目的就是满足这种需要。

本发明的目的是一种纯化的聚烷基硅氧烷组合物，它在常压下的沸点低于250℃，其中所含的在常压下沸点高于250℃的高沸点杂质，包括硅氧烷和末端为硅烷醇的硅氧烷，其浓度低于14ppm。

本发明的另一个目的，是一种产生纯化的聚烷基硅氧烷组合物的方法，这种纯化的聚烷基硅氧烷组合物在常压下的沸点低于250℃，所用方法是在有效的条件下蒸馏一种聚烷基硅氧烷原料(其中常压下沸点高于250℃的高沸点杂质的总浓度至少为14 ppm)，以得到在常压下的沸点低于250℃的纯化聚烷基硅氧烷组合物(其中常压下沸点高于250℃的高沸点杂质的总浓度低于14 ppm)。

根据较佳实施例，分子量小于或等于六甲基环丙硅氧烷(D3)、挥发性较强的低沸点化学物质，包括低分子量硅烷醇以及在较佳情况下D3本身，也被清除了。

本发明的另一个目的是一种制备熔凝石英玻璃的方法，就是将纯化的聚烷基硅氧烷组合物(其中常压下沸点高于250℃的高沸点杂质的总浓度低于14 ppm)转化为玻璃。

图1是一张凝胶渗透色谱图，显示一个八甲基环丁硅氧烷样品中高分子量、高沸点杂质的双峰值分布。

图2是用以生成大块熔凝石英的设备和方法的示意图。

图3是生产光波导所用的第一种蒸发器的透视图。

图4是生产光波导所用的第二种蒸发器的示意图。

图5是生产光波导所用的第三种蒸发器的部分剖面图。

图6A和6B是用以将二氧化硅微粉沉积在旋转的芯轴上形成多孔预制棒的设备和方法的示意图。

图7是一个加热室的示意图，多孔预制棒在该室内在氦和氯气氛下烧结，完全固化成非多孔的物体。

图8是用于含硅化合物的垂直蒸发器的剖面示意图。

虽然如上所述，以聚烷基硅氧烷作为制造石英玻璃的原料，与常用的$SiCl_4$相比有显著的优点，但在使用时会遇到重大的实际问题。可在市场购得的硅氧烷，例如八甲基环丁硅氧烷，其中所含高沸点杂质的浓度可高达200ppm或更高。在硅氧烷原料中含有这些杂质，将导致在气体输送系统的管道中发生沉积，显著降低由燃烧器产生的微粉沉积率。当反应物气流中含有氧化性的载体气(如

氧）时，这问题还会加剧，因为氧化剂会催化硅氧烷原料的聚合。而且，杂质带入微粉中可导致玻璃预制棒中的缺陷。对于典型的固化的 100 公里拉丝预制棒，其直径为 70 毫米，长度为 0.8 米，在预制棒表面上存在一个聚集缺陷，一般将导致在拉丝时损失 5 公里光纤。对于较大的固化预制棒，单个聚集缺陷的有害影响将成比例地增大。在一根固化的 250 公里预制棒的情况，其直径为 90 毫米，长度为 1.8 米，在其表面上的一个聚集缺陷，一般将导致在拉丝时损失 8 公里光纤。

在制造石英玻璃的聚烷基硅氧烷原料中存在高沸点杂质，当杂质的分压高于被蒸发的聚烷基硅氧烷的蒸汽压时，就会发生问题。在这些条件下，并不是所有的杂质都被蒸发，它们会在蒸发器表面形成凝胶。另一方面，当杂质的分压低于被蒸发的聚烷基硅氧烷的蒸汽压时，结垢不会成为问题，因为蒸发条件足以使原料全部蒸发。

在常规的聚烷基硅氧烷合成方法中，烷基卤硅烷化合物的水解产生聚烷基硅氧烷和硅烷醇的混合物。将聚烷基硅氧烷-硅烷醇混合物蒸馏，使大部分硅烷醇从混合物中分离出来。这可以通过单次蒸馏来达到，也可以通过相继的两次或多次蒸馏来完成。让所得的馏出液通过一个碳滤器，然后通过分子筛床，制得聚烷基硅氧烷起始材料，它将进一步纯化以去除高沸点杂质。将硅烷和硅氧烷与木炭和分子筛接触，以去除会使铂催化剂中毒的杂质的方法，可参看 Ashby 的美国专利 4,156,689,其内容引用结合在本发明中。虽然不想受理论的约束，我们认为，根据本发明的结果，碳过滤和分子筛处理步骤，作为其副效应，将导致在聚烷基硅氧烷起始材料中形成至少一部分高沸点杂质。这些增加的杂质，据信是由于低沸点化合物（可能包括硅烷醇）缩合反应生成高沸点线形或环形化合物的结果。这种缩合反应按以下方式发生：

$$HO-[Si(CH_3)_2-O]_m-H+HO-[Si(CH_3)_2-O]_n-H\rightarrow HO-[SI(CH_3)_20]_{m+n}-H+H_20$$

正是由于存在这些杂质，且其浓度为 14ppm 或更高，引起了上面所述的结垢和产品质量问题。本发明的目的就是通过蒸馏使这些杂质的浓度降低到 14ppm 以下(并低至 0.25ppm 或更低)。

在较佳实施例中，聚烷基硅氧烷首先通过一个碳床，然后通过一个分子筛床。如本领域所知，碳床会催化硅烷醇聚合产生高分子量化合物。由于这些分子的大小增大了许多，分子筛将把它们俘获。

根据本发明，将一种含有常压下沸点为 250℃以上的高沸点杂质的聚烷基硅氧烷起始材料进行蒸馏，以制备一种常压下沸点低于 250℃的纯化的聚烷基硅氧烷组合物。所述起始材料中高沸点杂质的总浓度至少为 14ppm，并可高达 200ppm，甚至更高。蒸馏是在聚烷基硅氧烷产物蒸汽压超过蒸馏的总压力的温度下进行，可在基本上常压下进行，也可在真空减压下进行。这会产生一种纯化的聚烷基硅氧烷组合物，其中高沸点杂质的总浓度低于 14ppm，较好为低于 6ppm，更好为低于 2ppm，最好为低于 0.25ppm。纯化的聚烷基硅氧烷组合物可具有线形分子结构(如六甲基乙硅氧烷)或具有环形分子结构，但最好是选自下面所列的一种聚甲基环硅氧烷：六甲基环丙硅氧烷(D_3)；八甲基环丁硅氧烷(D_4)；十甲基环戊硅氧烷(D_5)；十二甲基环己硅氧烷(D_6)；以及它们的混合物(D_3、D_4、D_5、D_6 等名称是通用电器公司的硅氧烷符号，其中 D 代表($[(CH_3)_2Si]-O-$)基团)。本发明中最好是用八甲基环丁硅氧烷(D_4)。十二甲基环己硅氧烷(D_6)也可以用，但它是上列环硅氧烷中最差的。聚甲基环硅氧烷的制备可参看美国专利 4,689,420 (Baile 等)，其内容引用结合在本发明中。本发明的聚烷基硅氧烷也包括那些有氢原子与甲基一起连接于硅原子的聚甲基氢环硅氧烷。例如，可以用氢取代八甲基环丁硅氧烷中半数的甲基，得到四甲基环丁硅氧烷。此外，也可以用乙基取代全部或某些甲基或氢。

当纯化的聚烷基硅氧烷组合物主要是八甲基环丁硅氧烷时，蒸馏最好在八甲基环丁硅氧烷的蒸汽压为 exp(15.56055－3128.52/(T－98.093))千以上或 exp(20.4534－3128.52/(T－98.093))帕以上的条件下进行，其中 T 是以绝对温度表示的蒸馏温度。分离出来的高沸点杂质一般包含具有双峰分布的组分，其中间分子量大于约 900 克/摩尔。图 1 显示了一个典型的八甲基环丁硅氧烷样品的这种分布，其中画出了聚烷基硅氧烷样品通过色谱柱时，具有给定分子量的物种的相对峰高与以分表示的时间之间的关系。具有较高分子量的物种很块通过

凝胶。具有较低分子量的物种通过凝胶较慢。

聚烷基硅氧烷材料中的高沸点杂质浓度，也可用另外两种方法测定。

在第一种(也是较好的)方法中，将称好重量的聚烷基硅氧烷材料放入一个与旋转式汽化器相连的圆底烧瓶内。该烧瓶放在加热的水浴或油浴内，材料在真空下浓缩为少量油质残留物。用少量甲苯将该残留物转移至一个较小的烧瓶内，再将甲苯稀释的材料浓缩成油质。在再次用甲苯帮助将材料转移至一个小的配衡容器和再次浓缩后，称量油质残留物，从而确定聚烷基硅氧烷材料中高沸点杂质的浓度。取残留物的一个等分试样溶解于甲苯中，进行凝胶色谱分析，确定高沸点杂质的分子量分布。

确定聚烷基硅氧烷材料中高沸点杂质浓度的另外的第二种方法，使用了一种蒸发的光散射探测器(ELSD)。这方法所用的设备包括可从市场购得的 Alltech Varex MKIII 探测器，Alltech 426 HPLC 泵，和 Alltech 570 Autosampler 自动取样器。将聚烷基硅氧烷材料样品在压缩气体(如氮气)中雾化，再使雾化的材料通过探测器，探测器连接于泵。光散射探测器(它配有一个激光光源)的漂移管保持在 65—85℃，较好为约 75℃。探测被雾化样品中的微粒散射的激光，产生并测量与光的强度成正比的模拟信号。探测器的响应是一个峰，可以用记录纸显示，也可以用色谱积分器显示。峰的高度或者面积都可以用来使响应数量化；较好是面积积分。ELSD 方法迅速方便，但不能提供关于杂质组分分子量分布的信息。

如上所述，高沸点杂质可以是硅氧烷的形式，也可以是以硅烷醇为末端的硅氧烷的形式。这些硅氧烷杂质可包括常压下沸点高于 250℃的环形聚烷基硅氧烷。十二甲基环己硅氧烷(D_6)的沸点低于 250℃，因此它不是这样的杂质，而十四甲基环庚硅氧烷(D_7)的沸点高于 250℃，它是这样的杂质。

在存在水的条件下，环形聚烷基硅氧烷会发生开环反应，形成以硅烷醇为末端的线形硅氧烷，如下列通式所示：

$$〔R'R''SiO〕_x + H_2O \rightarrow HO\text{-}〔R'R''SiO〕_x\text{-}H$$

其中 R′和 R″是烷基。

由 D4 或 D5 之类较佳的聚甲基环硅氧烷的水解开环而产生的线形二硅烷醇—硅氧烷化合物(上式中的 X 分别等于 4 或 5)，其挥发性当然显著地比未开环的化合物低，因而预期会在石英玻璃生产设备的气体反应物管道或燃烧器内发生有害的凝胶沉积。而且，上述水解反应产生的二硅烷醇化合物本身是高度活泼的中间体，很容易与其环硅氧烷前体发生缩合反应，形成高沸点缩合产物，如

下列通式所示：

$$HO\text{-}[R'R''SiO]_x\text{-}H+[R'R''SiO]_x\rightarrow HO\text{-}[R'R''SiO]_{2x}\text{-}H$$

这些高沸点、低挥发性材料，其结构可以是环形或非环形的，极可能在生产设备内发生凝胶沉积。因此，根据本发明，为了保证微粉的有效生产，需要提供这种高沸点杂质浓度非常低的聚烷基硅氧烷原料。

留在聚烷基硅氧烷组合物中的低沸点化合物可包括六甲基环丙硅氧烷(D_3)和低分子量的硅烷醇，其分子量均为250克/摩尔或更低。硅烷醇材料会在聚烷基硅氧烷烟雾管和燃烧器内很快生成SiO_2和聚烷基硅氧烷凝胶沉积物。D_3比D_4、D_5或D_6较易分解，在其它物质之外还生成SiO_2，它将会沉积在烟雾管和燃烧器内。在所用燃烧器是定位的情况，燃烧器不在微粉沉积靶的的整个长度上移动，微粉沉积就会不均匀，导致不均匀的产物。在较佳实施例中，这些低分子量硅烷醇是作为本发明的蒸馏过程的一个整体部分而被去除。D_3最好也去除掉，虽然我们认为主要问题是硅烷醇。这些挥发性较高的材料将在蒸馏过程开始时被蒸发，然后排除掉。D_3和低分子量硅烷醇的浓度较好是降低到7000ppm以下。更好是降低到100ppm以下。现有技术还不能方便地分别测定D_3和低分子量硅烷醇的浓度。

另外，本发明还提供了一种制造熔凝石英玻璃的方法。这方法是提供一种常压下沸点约低于250℃的纯化的聚烷基硅氧烷组合物，(其中所含常压下沸点约高于250℃的高沸点杂质的总浓度小于14ppm，较好为约小于6ppm，更好为约小于2ppm，最好为约小于0.25ppm)，并将它转化为熔凝石英。制造熔凝石英玻璃所需的纯化聚烷基硅氧烷组合物，是按上面所述的方法制备的。

可以将纯化的聚烷基硅氧烷组合物掺杂，将它与一种可通过氧化或火焰水解转化为P_2O_5的化合物和/或其金属组分是选自IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA或稀土族及其它们的混合物的金属氧化物相混合。较好的掺杂氧化物为Al_2O_3，B_2O_3，GeO_2，P_2O_5，和TiO_2。

在较佳实施例中，用惰性气体(如氮)喷射纯化的聚烷基硅氧烷，以去除溶解的氧和水，来使聚烷基硅氧烷进一步稳定，防止其在最终使用前降解。氧和水当然可与聚烷基硅氧烷反应并使其降解，这不仅导致在组合物中存在不希望有的低分子量物种，而且会产生可聚合的活性物种，导致凝胶的形成。

通常是提供一种夹带有纯化的聚烷基硅氧烷的气流而将纯化的聚烷基硅氧烷转化为熔凝石英玻璃。顺带指出，聚烷基硅氧烷组合物也可以用液态的形式供应至燃烧器火焰，如在相同日期提出的美国专利申请所示，该申请是Daniel W.

Hawtof, Greg E. Smith 和 Eric H. Urruti 等人提出的,题为"Method and Apparatus for Forming Fused Silica by Combustion of Liquid Reactants"(燃烧液态反应物而形成熔凝石英的方法和设备),其内容引用结合在本发明中。回到上面的讨论,将所述气流氧化,把聚烷基硅氧烷组合物转化为细分的非晶态微粉,使其沉积成多孔的块体。该气流是将纯化的聚烷基硅氧烷在一种载体气中雾化或汽化而得到的,载体气可为氧化性气体,可燃烧气体,惰性气体,或它们的混合物。特别适用的气体是氢、氮、氧、或它们的混合物。当所选用的载体气不是惰性气体时,特别当它是如氧之类氧化剂时,载体气应当紧接在燃烧之前才与聚烷基硅氧烷混合。

将所述气流在存在氧的条件下通过燃烧器火焰而把该气流氧化。微粉可沉积在静止的饵模(bait)或其它已知的常规的靶的上面或内部。较好是将微粉沉积在旋转的芯轴上。所得的多孔块体可在最好含有氦和氯的炉子内加热而转化为熔凝石英玻璃块体。按照本发明,熔凝石英玻璃产物可进一步处理,例如拉制成光纤产物。

用以制造块状熔凝石英的常规球块法(boule process)是一种一步法,而用以制造光波导用的石英玻璃的汽相沉积法是一种三步法。

在常规球块法中,让一种载体气鼓泡通过保持在一特定温度下的一种原料。气态的反应物就夹带在载体气中输送至反应区。反应区包含多个燃烧器,使气态反应物在典型地为 1700℃以上的温度下燃烧和氧化。

上述系统如图 2 所示,原料 201 包含用以在工业炉子中燃烧来产生高纯度熔凝石英球块的本发明的纯化的聚烷基硅氧烷组合物。以惰性气体,可燃气体,氧化性气体,或它们的混合物作为载体气 200,并引入一股选自这同一组气体的旁路气流 202,以防止气流饱和。反应物是用如上述参考文件中所说明的装置,利用载体气 200 鼓泡通过原料 201 时的作用被汽化的。然后反应物通过一个分配机构 203 输至反应区,区内有多个靠近炉顶 205 的燃烧器 204。在这些燃烧器内反应物与燃料/氧混合物 O 混合,并在高于 1700℃的温度下燃烧和氧化。高纯度金属氧化物微粉通过耐高温炉顶引向下方,立即在饵模 206 上沉积并固化为非多孔的块体。本领域内都充分认识到,要处理原料,需要一种能把原料汽化并把它在气态下输送至燃烧器的装置和传送系统。

工业上开发的大多数制造光波导的方法都是采用化学汽相沉积(CVD)概念或其变化形式。把前体气体夹带在一种载体气流中,然后通过燃烧器火焰,火焰内通常是天然气/氧混合物,而且常含有过量的氧。混合物中的汽体在离开燃

烧器孔时转化为各自的氧化物，构成一股含有挥发性气体和细分的、非晶态球形聚集体(称为微粉)的气流。微粉被收集在芯轴上或在饵模内，在其上沉积成薄层。微粉收集的最终产物是多孔预制棒，它随后置于高温中固化成非多孔的单块玻璃体。氧化，微粉沉积和固化各步骤可以顺序进行，也可以同时进行，如美国专利 5,043,002 (Dobbins et al.) 和 5,152,819 (Blackwell et al.)所指出的，其内容引用结合在本发明 中。

在通常实践中，光波导制造过程是一个三步过程。

第一阶段是将反应物原料氧化，在基底上 形成细分的，非晶态微粉球形颗粒。过程的第二阶段是将预制棒在氦/氯气氛下进行热处理，使其完全固化。在最后的第三阶段，是用常规的纤维拉制技术把预制棒拉成光导纤维。

这过程的第一阶段可用多种不同方法进行。

在第一阶段的第一种实施方法中，反应物以液体形式供应至一流体分配器，它将液体输送至汽化装置的一端。液体成为一薄层沿着加热的倾斜表面流下至该装置的另一端。当到达这第二端时，液体已转化为汽体，并被输送至燃烧器，以便氧化成微粉颗粒。这方法的说明可参看美国专利 5,356,451 (Cain et al.)，其内容引用结合在本发明 中，并显示在图 3。

参看图 3，蒸发器 315 包括由顶壁 322，底壁 323，侧壁 324 和 325，以及端壁 326 和 327 所包围的蒸发室 321。在近端壁 326 处有一个具有多个 U 形槽 329 的流体分配器 328，流体分配器 328 与端壁 326 之间的空间构成了液体储藏器 330。液体输入孔 332 位于储藏器 330 的底部，而汽体输出孔 335 位于顶壁 322 上，靠近端壁 327。

反应液输入至孔 332。当液面升至虚线 333 以上时，液体开始流过槽 329，均匀分布在侧壁 324 与 325 之间的汽化室内。支撑装置 336 把蒸发器的一端提高，使它相对于水平面成 α 角，从而使液体流向端壁 327。液体形成了薄膜 338，其最大厚度 t 取决于表面张力，密度，黏度和角度 α 等参数。与那些把薄膜限制在两个平行表面之间的蒸发器不同，这里的薄膜是使得反应物的液相和汽相是由一个平行于或近似平行于底面 323 的平面分开。薄膜厚度 t 必须足够小，使得在液体薄膜 338 内不可能形成气泡。

第一阶段的第二种实施方法也涉及使用蒸发器。这里的蒸发器是一个加热的，沿垂直方向延伸的膨胀室，汽化是当反应物喷洒到汽化器加热的内壁上时实现的。这方法的说明可参看 Williams 的美国专利申请 08/368,318，该申请是 1995 年 12 月 30 日提出的，题目为"Vertical Vaporizer for Halide—free Silicon

Containing Compounds"(用于无卤化物的含硅化合物 的垂直式蒸发器),其内容引用结合在本发明 中,并示于图 4。

如图 4 所示,预热过的液体反应物通过导管 452 和直立的中空轴 442 输送至膨胀室 420。反应物由轴 442 通过小孔 445 喷洒至 401 处膨胀室 420 加热的壁上。由于轴内与膨胀室内之间的压力降,一部分液体反应物在进入膨胀室 420 内部时就汽化了。其余的液体反应物形成喷洒液 454 穿过膨胀室的内部 424 与壁 422 接触。这将使其余的液体汽化,而汽体通过出口 450 排出。膨胀室 420 包括凝胶收集区 426,中部汽化区 428,以及过热区 430。区 426 有一个出口 480,用以排出可能会形成凝胶的高分子量材料。

在第一阶段的第三种实施方法中,把液体反应物输送至闪蒸室。在该室中,液体变成薄膜形式,汽化,并与一种气体混合,输送至氧化燃烧器,所述气体是选自惰性气体、可燃气体、氧化性气体、和它们的混合物。这方法的说明可参看 Antos 的美国专利 5,078,092,其内容引用结合在本发明,并显示在图 5。

如图 5 所示,液体通过外管 512 内的垂直管道 512 输送至闪蒸室 501,直接落在加热元件 506 的内表面 517 上,加热元件是形成在闪蒸室 501 内部的。液体以受控制的流率由进料管 507 输入管 516 的顶部,直接送至内表面 517 上形成一薄膜,从而发生平稳、无波动的蒸发。管 516 可包括一内径为 1/16 英寸的垂直管 512,它与内径为 1/4 英寸的 T 形管 514 相连,以便将液体直接以薄膜形式送至内表面 517 上。

闪蒸室 501 是通过加热元件 506 和闪蒸室筒体 519 加热的。闪蒸室筒体可有几种不同的结构,例如圆筒内放棒或者配对的平行平板。加热元件 506 的温度保持在会使液体发生集结或薄膜沸腾的温度以下。

其它的蒸发器实施方式可见 Cain 的待审美国专利申请 08/368,319,该申请是 1994 年 12 月 30 日提出的,题为"Vertical Packed－bed Film Evaporator for Halide－free, Silicon－containing Compounds"(用于无卤化物的含硅化合物的垂直填充床薄膜蒸发器),其内容引用结合在本发明 中。如图 8 所示,该申请揭示了一种用来汽化制造预制棒的无卤化物的含硅液体反应物的蒸发器(薄膜蒸发器)813。该蒸发器中围绕中心管 824 有多个填充床柱 822。用一组喷洒喷嘴 832 将一种液体反应物(如八甲基环丁硅氧烷)与气体(如氧)的混合物喷洒在柱 822 的顶面 854 上。液体反应物将蒸发至气体内,直至达到其露点温度,在该点时全部液体将已转化为汽体。蒸汽/气体混合物由柱 822 的底部 856 流出,在该处其流向由向下改变为向上。这种流向的改变可使存在于八甲基环丁硅氧烷

中的高分子量物种 846 从蒸汽/气体混合物中分离出来。蒸汽/气体混合物通过中心管 824 流出汽化器 813，输送至制造微粉的燃烧器。

另一种方法是，在制造光纤的第一阶段，让一种载体气鼓泡通过保持在恒定温度的液体原料。愿意的话，可以让每种组分液体分别加热到所产生的蒸汽压足以得到适当沉积率的温度，再把各种蒸汽合并起来。所得的气态反应物用载体气（可以是惰性气体，可燃气体，氧化性气体，或它们的混合物）输送至反应区（如燃烧器），气流于该处在燃烧器火焰中燃烧。在存在氧的条件下，各种气态反应物转化为各自的氧化物，从燃烧器小孔流出，形成含有细分的、非晶态微粉球形颗粒的气流，微粉沉积在基底上，得到由不透明白色二氧化硅微粉构成的多孔预制棒。

如图 6A 所示，原料 607 包括标准的制造光波导过程中所用的本发明 的纯化的聚烷基硅氧烷组合物。载体气 611 可以是，例如可燃气体，氧化形气体，惰性气体，或它们的混合物。较好是用氮作为载体气 611，而用甲烷/氧混合物 612 作为燃烧器火焰燃料，用以在燃烧器 608 内引起燃烧和氧化。所得到的微粉沉积在旋转的芯轴 603 上，从而形成如图 6B 所示的二氧化硅微粉预制棒。然后将预制棒按图 7 所示在固化炉 713 中进行热处理使其完全固化，炉中气氛 714 较好是 He/Cl。随即可用常规的光纤拉制技术由固化的预制棒制得光导纤维。

另外，也可用本发明 的方法形成光波导元件。在一种示例性方法中，先把微粉敷设在平的基底上，形成基本覆盖层，然后在相继的两个步骤中，用两种不同的反应组合物进一步把微粉沉积在其上，在位于基底上的基本覆盖层上产生芯层和上覆盖层。然后将所得的物体固化。再将元件内所需的光波导通道印刷制版，随之以腐蚀，使所需的波导留下，层叠在基底上。然后将元件包覆，并将包覆层固化。在另一种相似的方法中，最后的包覆层是适当地掺杂的，使其折射率与先前沉积的上覆盖层相同，但熔点较低，在固化过程中可在不会危及先前沉积的波导的温度下容易地流动。在还有的第三种方法中，将预制棒拉成杖形（is drawn into cane），再如上述敷设波导（见 Bhagavatula 的美国专利 5,125,946 和 5,253,319，它们的内容都引用结合在本发明 中）。

此外，本发明 的熔凝石英玻璃产物可用以制造步进透镜（stepper lenses）或其它光学元件，如常规透镜。

以下通过实施例进一步说明本发明 。

实施例 1　　八甲基环丁硅氧烷的常压蒸馏

在装有加热罩、蒸馏头、冷凝器、接受瓶、氮气冲洗管、和用以测量瓶内和头部温度的两个温度计的5升烧瓶内装入4000毫升八甲基环丁硅氧烷(D—244),该材料是购自Dow Corning公司,含有110ppm分子量大于520克/摩尔的杂质。这些高沸点杂质的浓度是用上面所述的旋转蒸发方法测定的。

蒸馏在常压下进行(在海拔约350米处),用氮冲洗来把氧排除,收集到以下的馏分:

馏分	瓶内温度℃	头部温度℃	体积 ml
前馏物	至173	至166	500
1	173	166—167	850
2	173—174	167—167.5	850
3	174	167.5	850
4	174—175	167.5—171	750
后馏物	至189	至174	60

对馏分1—4的分析,得到高沸点杂质的浓度如下:

馏分	高分子量杂质(ppm)
1	0.2
2	0.2
3	0.1
4	2.1

于是,在常压下蒸馏可得到高沸点杂质含量比起始材料大大降低的纯化的聚烷基硅氧烷组合物(即馏分1—4)。

实施例2 八甲基环丁硅氧烷的常压蒸馏

用与实施例1基本相同的蒸馏装置在常压下(在海拔约350米处)蒸馏2.5升的Dow Corning D—244八甲基环丁硅氧烷。得到以下的馏分:

馏分	瓶内温度℃	头部温度℃	体积 ml
1	174	144—162	30
2	174	162—167	270
3	175—176	168—170	990
4	176	170	15
5	177—179	170.7—172.7	780
6	180—187	170.5—166	160
7	190	162	60
8	192	158.5	15
9	195	152	8
10	199	146	6
11	204—210	140—134	10

馏分 3 的收集速率为约 15.5 毫升/分，将它分为两份，用连接于旋转蒸发器的 1 升烧瓶在减压下浓缩至总体积约为 5 毫升。用甲苯冲洗两次将此残余物转移至一个 50 毫升烧瓶中。将这甲苯溶液再次在旋转蒸发器上浓缩为油状。按前述方法用凝胶渗透色谱分析该油，探测不到高沸点材料的存在。于是，对八甲基环丁硅氧烷在常压下蒸馏，可有效地去除存在于其中的高沸点杂质。

实施例 3　　由具有低浓度高沸点杂质的纯化的八甲基环丁硅氧烷制备石英玻璃预制棒的改进方法

用几种含有不同高沸点杂质浓度的八甲基环丁硅氧烷原料制备了石英玻璃预制棒。对每种原料，测定了每根棒的速率改变和压力改变。而且也测定了燃烧器需要清刷之前所能制造的预制棒数目。还注意观察了燃烧各种原料后燃烧器烟雾管的外观。测试的结果如下：

原料	高沸点杂质 (ppm)	速率变化/棒 (Km/hr)	压力变化/棒 (mmHg)	二次清刷之间制棒数目
1	199	—	—	2
2	161	−4.2	0.82	4
3	109	−2.2	0.59	8
4	17	−1.8	0.37	10
5	7	−1.9	0.31	15
6	4	0	0.08	—
7	0.6	−0.9	0.11	22

上列数据表明，当原料中的高沸点杂质浓度由199ppm降至161，再降至109，17，7，4，和0.6ppm时，每根棒的速率变化和压力变化有显著改善。还可注意到高沸点杂质浓度降低后，燃烧器所需的维修大大减少。例如，使用原料1时，它含有199ppm高沸点杂质，在燃烧器需要清刷前只能制造两根预制棒。而用原料4时，其高沸点杂质浓度为17ppm，在燃烧器需要清刷前可制造10根预制棒。使用高沸点杂质浓度为0.6ppm的原料7时，则在燃烧器需要维修前可制造22根预制棒。原料1—3含有约0.05—0.2%重量的低沸点六甲基环丙硅氧烷和硅烷醇。原料4含有约0.11%(重量)；原料5含有约0.27%(重量)；原料6含有约0.01%(重量)；而原料7含有约0.19%(重量)。于是，本发明的方法出人意料地大大提高了由纯化的聚烷基硅氧烷原料制造熔凝石英玻璃的效率。

在燃烧各种原料以后对烟雾管的观察表明，使用原料4时，在所有烟雾管中都有中度的凝胶积累。而用原料5和7时，只有少量凝胶沉积，而且不是所有烟雾管中都有。当用原料6制造玻璃预制棒时，检测不到凝胶。

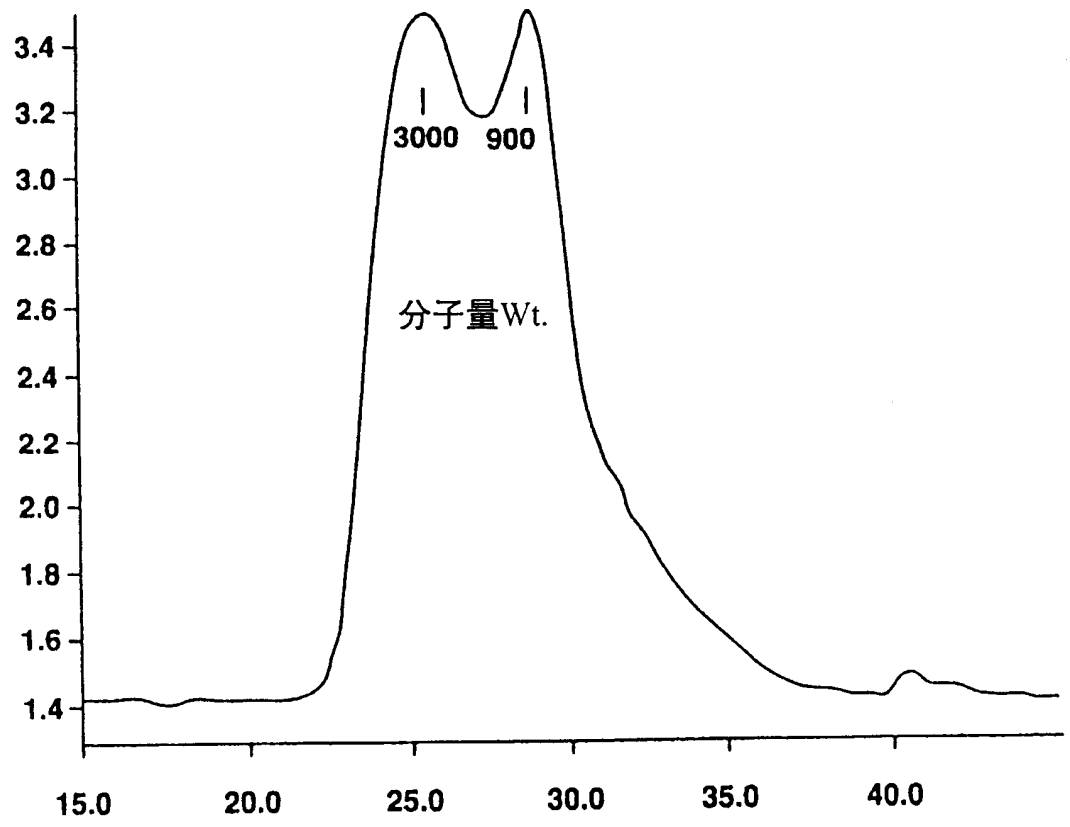

3.4
3.2
3.0
2.8
2.6
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
1.4
3000
900
分子量Wt.
15.0
20.0
25.0
30.0
35.0
40.0

图 1

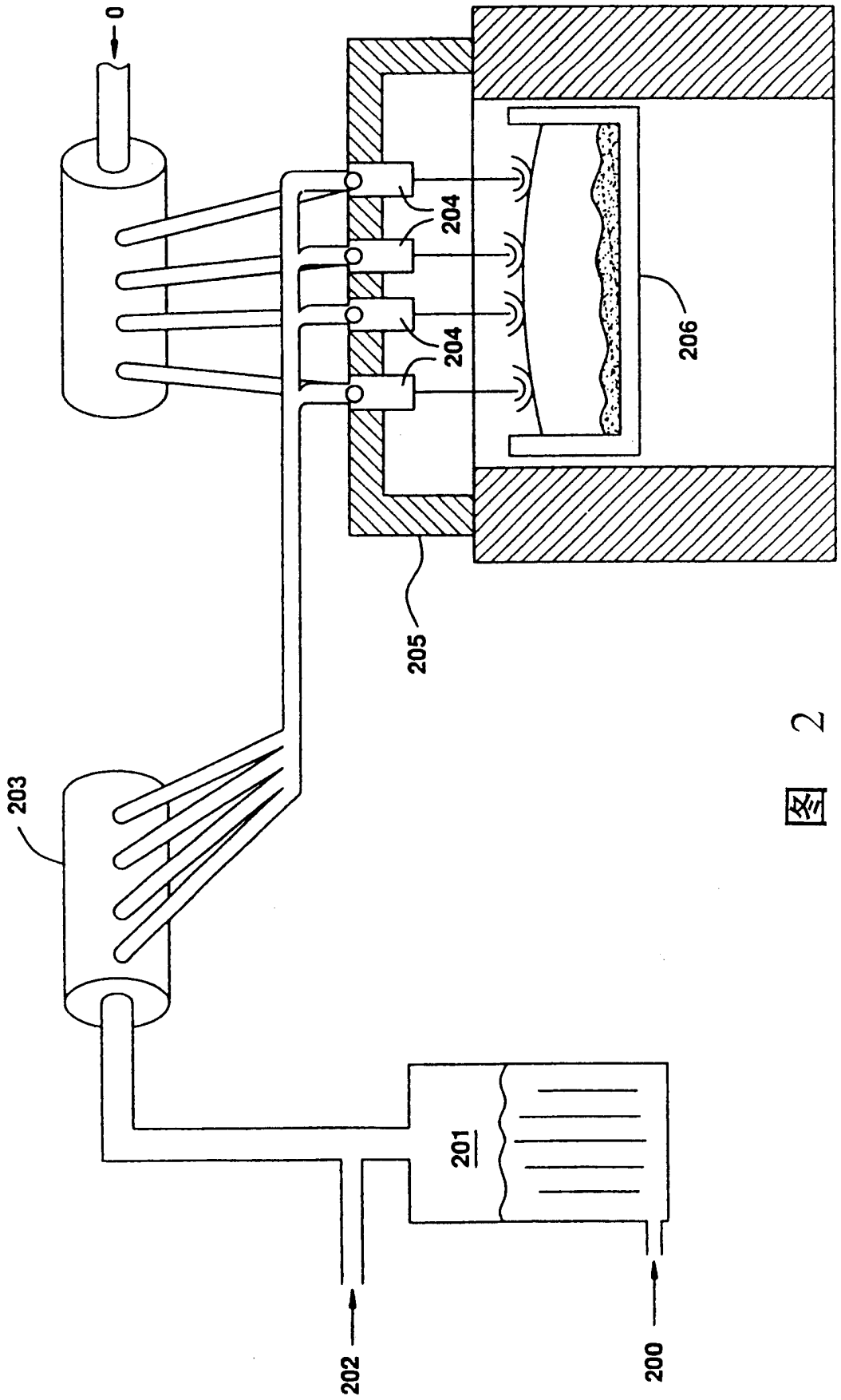


图 2

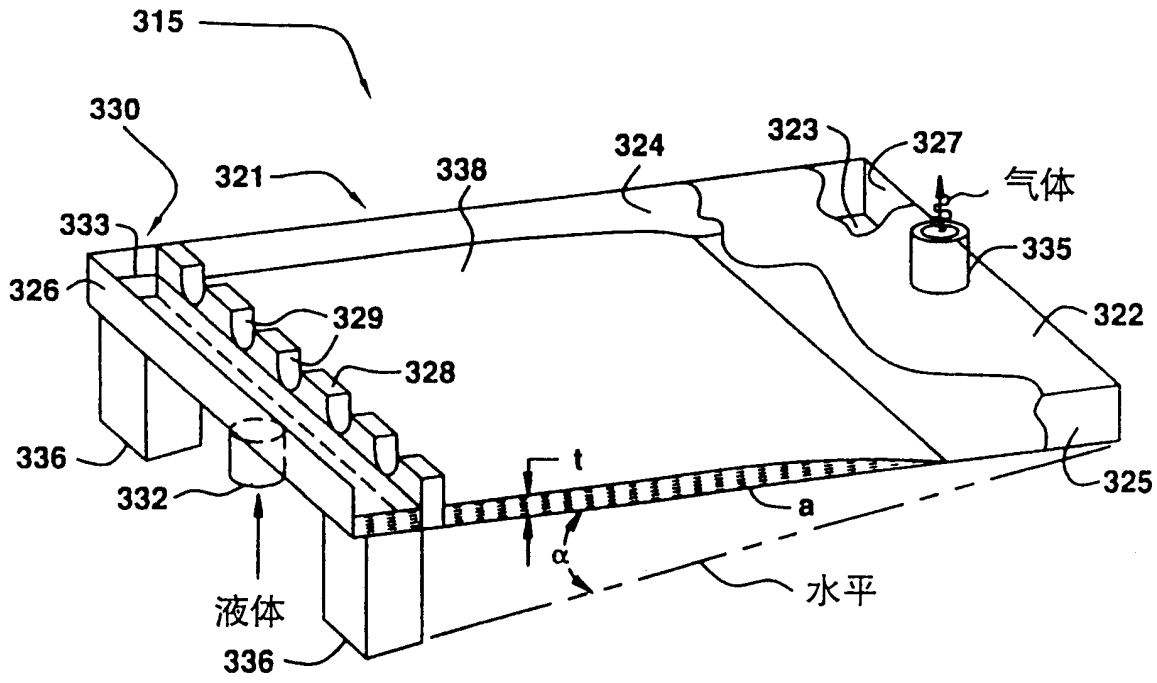

315
330
321
338
324
323
327
气体
333
335
326
329
322
328
336
t
325
332
a
α
液体
水平
336

图 3

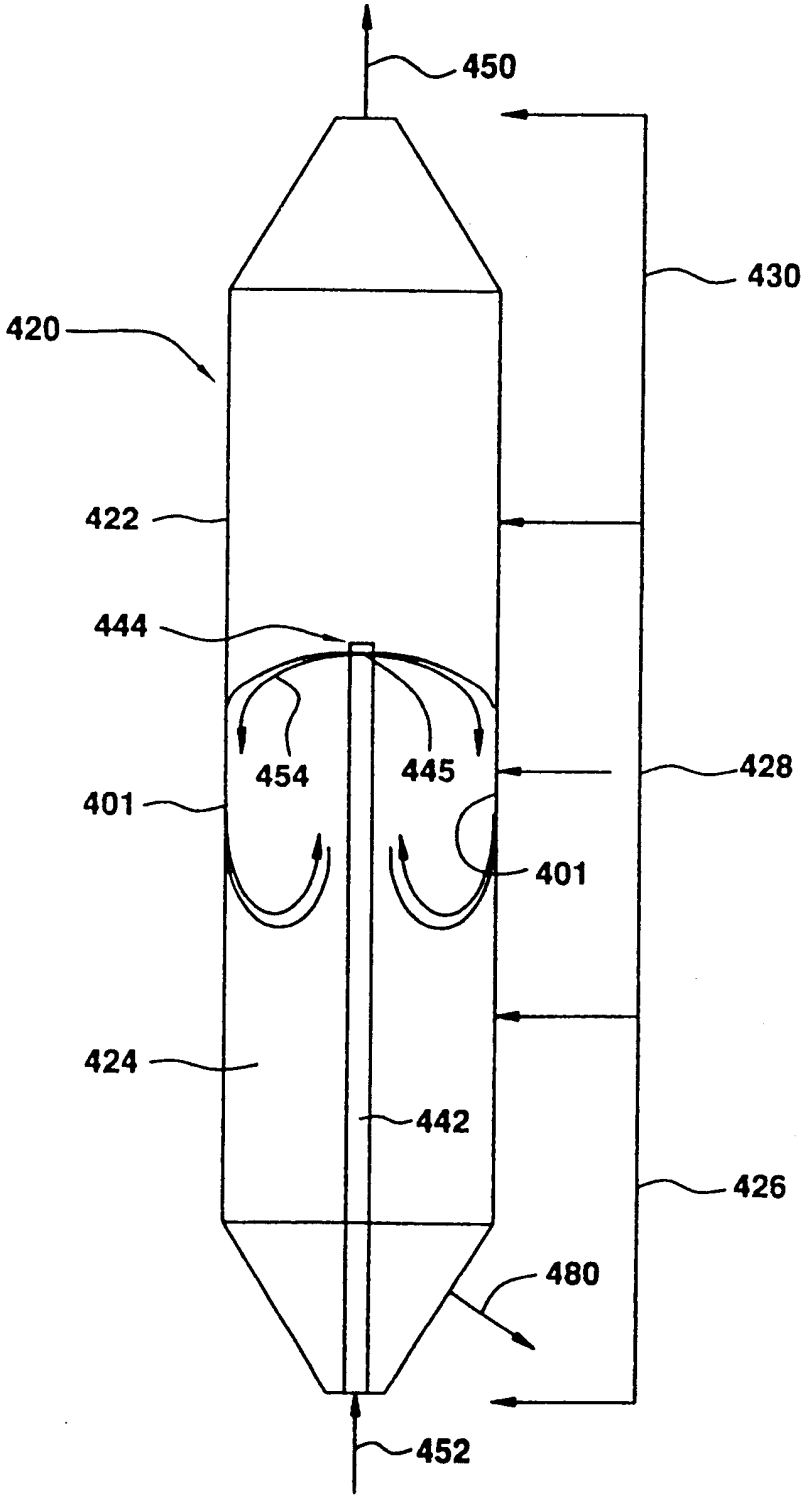
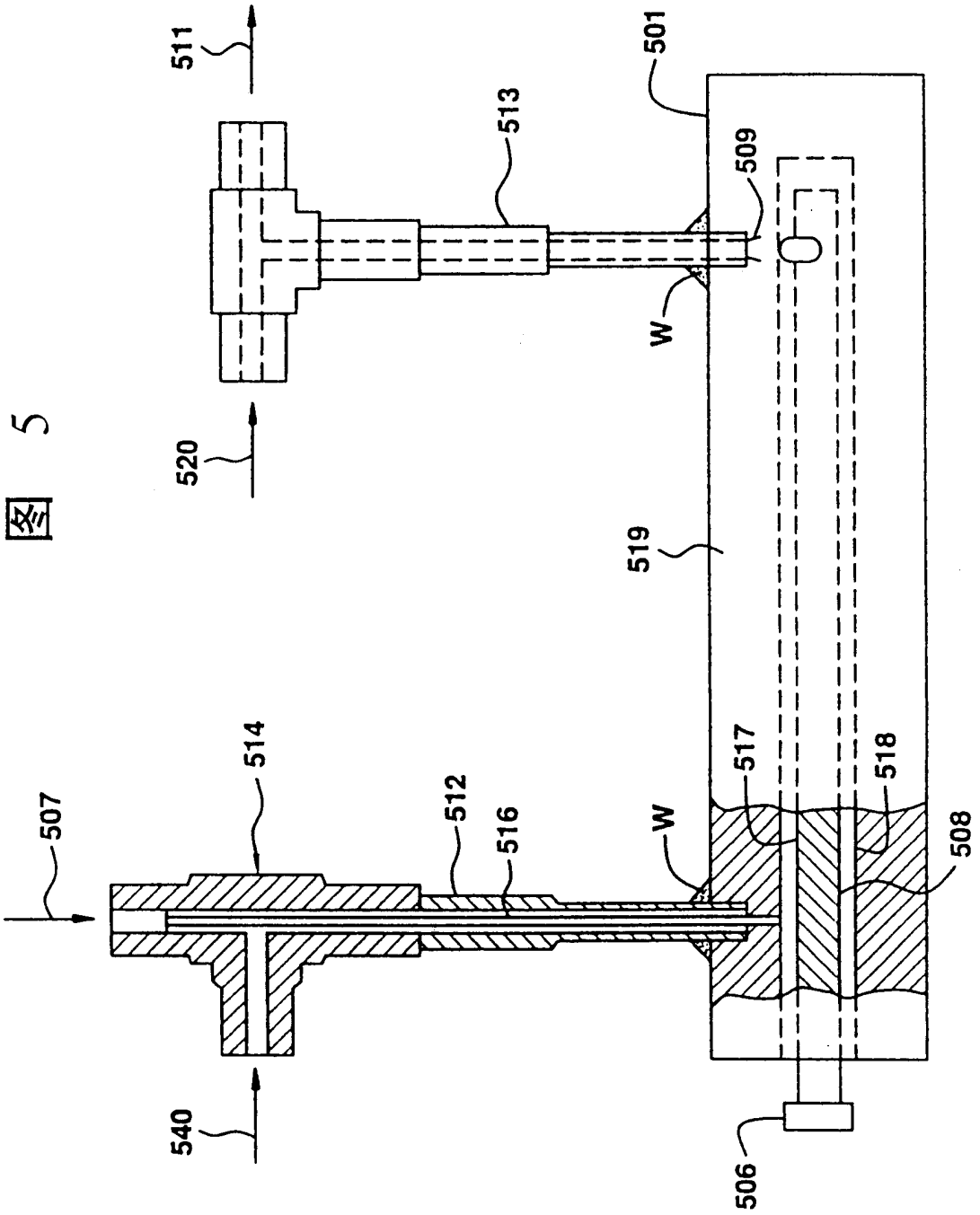


图 4

图 5



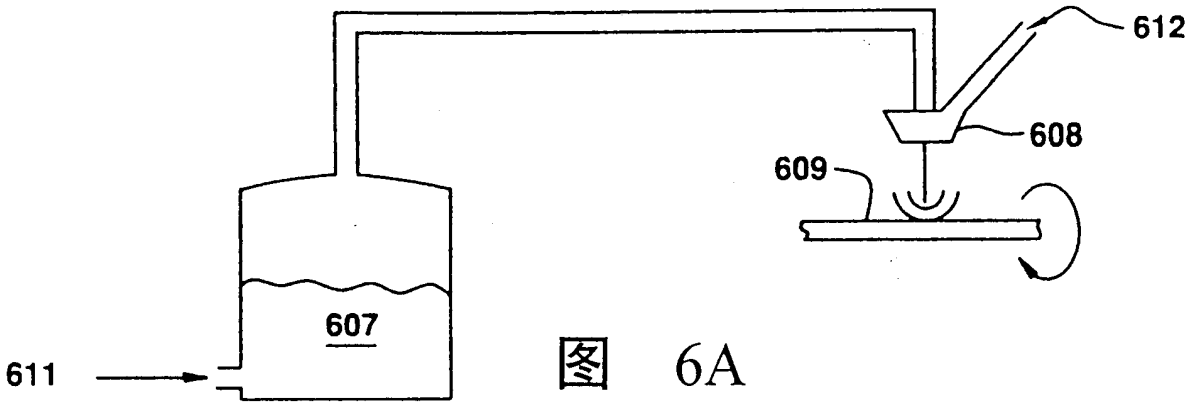


图 6A

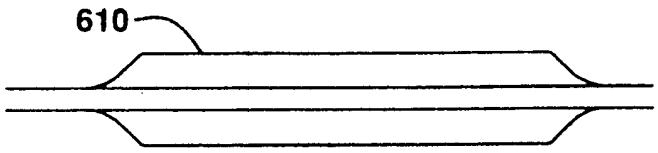


图 6B

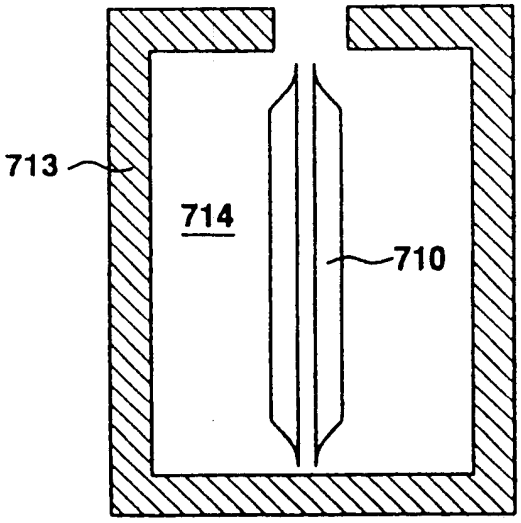


图 7

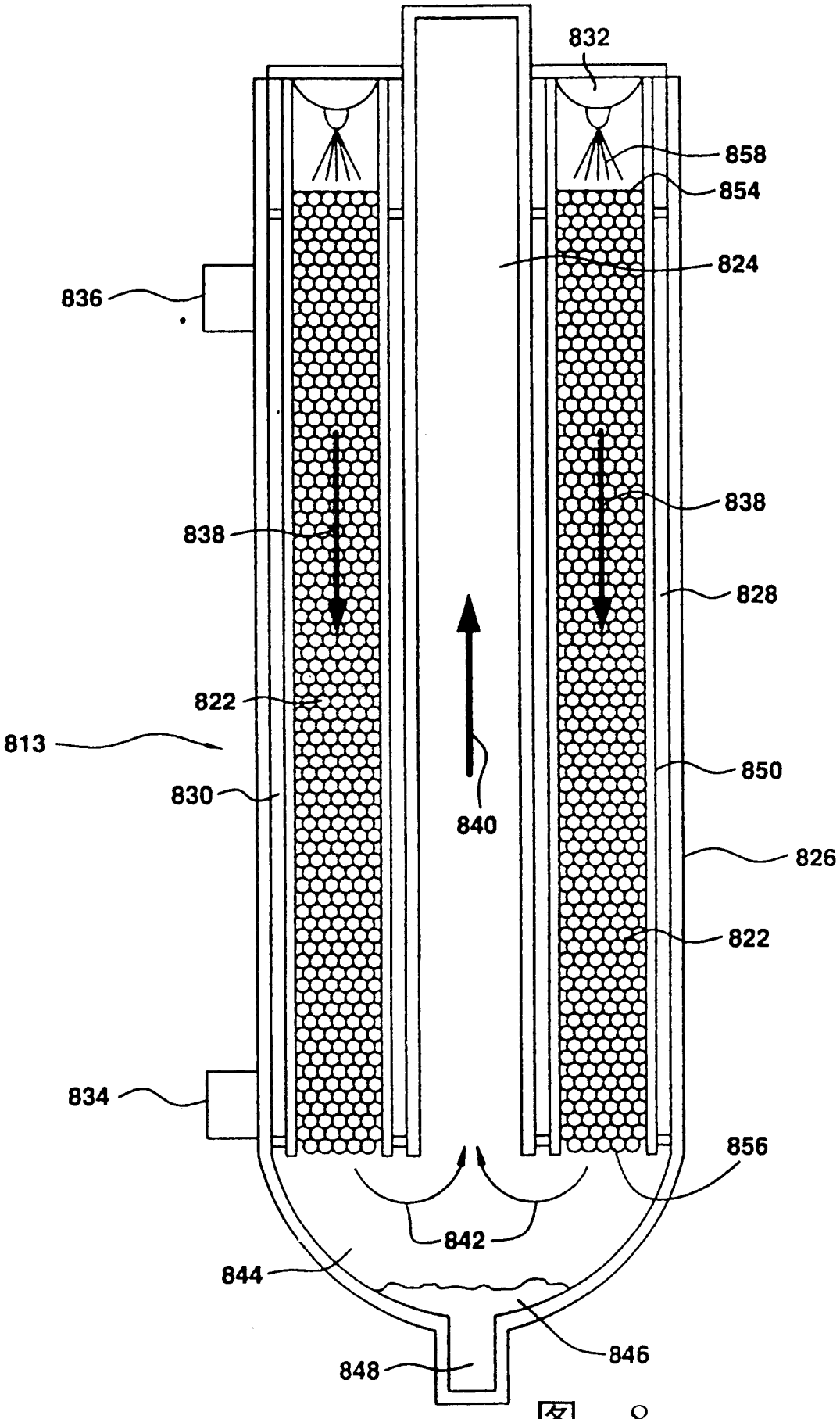

832
858
854
824
836
838
838
828
822
813
850
830
840
826
822
834
856
842
844
846
848

图 8