

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION

rl



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 882.031

Classif. Internat.: B01 J C04 B C05 C

Mis en lecture le: 01 -07- 1980

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 3 mars 1978 à 14 h. 25
au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à Mr. Leonard B. TOROBIN,
13433 N.E. 45th Street, Bellevue, Washington, (Etats-Unis
d'Amérique),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Procédé et appareil pour la production de
micro-sphères creuses,

qu'il déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 20 juillet 1979,
n° 059.297

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 31 mars 1980

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

T. 40-D

- 1 -

La présente invention est relative à des microsphères creuses produites à partir de matériaux et de compositions filmogènes inorganiques et elle concerne particulièrement des microsphères creuses de verre ainsi qu'un procédé et un appareil pour la production de ces microsphères.

La présente invention est en particulier relative à des microsphères creuses en verre comportant un vide ou une dépression et un revêtement métallique transparent mince déposé sur la surface intérieure de la paroi des microsphères.

La présente invention est également relative à des microsphères en verre creuses à vide ou à dépression comportant un revêtement métallique réfléchissant mince déposé sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère.

La présente invention est relative à des microsphères creuses en verre destinées à être utilisées comme charges dans des matières plastiques dans des compositions de mousse plastique et dans des compositions de béton et d'asphalte.

La présente invention est relative à un procédé et à un appareil utilisant une buse de soufflage coaxiale pour le soufflage de microsphères à partir de compositions vitreuses liquides dans lesquelles on soumet la microsphère pendant sa formation à un champ de pression extérieur pulsatoire ou fluctuant comportant des oscillations périodiques, ce champ de pression pulsatoire ou fluctuant agissant sur la microsphère précitée pour favoriser sa formation et pour aider à détacher la microsphère de la buse de soufflage précitée.

L'invention est en particulier relative à un procédé et un appareil pour le soufflage de microsphères à partir de matériaux ou de compositions filmogènes inorganiques et en

particulier au soufflage de microsphères à partir d'un verre en fusion avec l'utilisation d'une buse de soufflage coaxiale et d'un gaz de soufflage inerte ou d'une vapeur métallique pour le soufflage de verre fondu de manière à former une microsphère creuse en verre.

L'invention est également relative à un procédé et à un appareil pour le soufflage des microsphères à partir de compositions vitreuses liquides, utilisant une buse de soufflage coaxiale et un gaz de soufflage ou un gaz de soufflage contenant des particules métalliques dispersées et/ou un composé organo-métallique pour le soufflage du verre liquide de manière à former une microsphère creuse en verre. Les particules métalliques se déposent et/ou le composé organo-métallique se décompose avec obtention d'un revêtement métallique transparent mince ou réfléchissant sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère.

On utilise un ajutage transversal pour diriger un fluide d'entraînement inerte sur et autour de la buse de soufflage, formant un angle par rapport à l'axe de cette buse de soufflage. Le fluide d'entraînement lorsqu'il passe sur et autour de la buse de soufflage enveloppe le verre fondu et agit sur ce verre lorsque celui-ci est soufflé, de manière à former la microsphère et à détacher cette microsphère de la buse de soufflage coaxiale. Des moyens de refroidissement sont disposés au voisinage des buses de soufflage et au-dessous de celles-ci de manière à diriger un fluide de refroidissement sur les microsphères afin de les refroidir rapidement et de les solidifier.

La présente invention concerne de manière spécifique l'utilisation des microsphères creuses en verre et des microsphères creuses en verre présentant une dépression dans leur intérieur, pour la fabrication de matériaux d'isolation supérieurs pour l'utilisation dans la construction de maisons,

d'usines et d'immeubles à bureaux et pour la fabrication de produits dans lesquels des barrières de chaleur sont désirées ou nécessaires et en particulier pour la construction de collecteurs d'énergie solaire hautement efficaces.

La présente invention est en particulier relative à l'utilisation des microsphères creuses en verre comme charges dans des systèmes de mousse syntactique.

La présente invention est également relative à un procédé et un appareil pour la production de microsphères en verre comportant de minces filaments en verre reliant les microsphères adjacentes ainsi qu'aux microsphères à filaments elles-mêmes.

Les microsphères creuses de la présente invention sont capables, suivant leur diamètre et l'épaisseur de leur paroi et la composition particulière de verre dont elles sont produites, de résister à des pressions et/ou des poids extérieurs relativement élevés. On peut produire des microsphères creuses en verre qui sont résistantes à des températures élevées et stables vis-à-vis de nombreux agents chimiques et conditions atmosphériques. Ces caractéristiques rendent les microsphères appropriées à une grande variété d'utilisations.

Ces dernières années, les augmentations importantes du coût de l'énergie de chauffage et du refroidissement ont encouragé la mise au point de matériaux d'isolation nouveaux et meilleurs et on a mis au point un grand nombre de nouveaux matériaux d'isolation dans une tentative pour satisfaire à ce besoin. Les mêmes augmentations du coût de l'énergie ont constitué une stimulation pour adapter l'énergie solaire comme moyen pour l'obtention d'un chauffage et d'un refroidissement. Les essais pour adapter l'énergie solaire à ces utilisations seraient facilités par la mise au point de matériaux d'isolation perfectionnés, plus efficaces.

Ces dernières années, les augmentations importantes du coût des matières de base telles que les matières plastiques, le ciment, l'asphalte et les matières analogues ont également encouragé la mise au point et l'utilisation de charges pour réduire la quantité et le coût des matières de base utilisées ainsi que le poids des matériaux finis. Dans une des charges nouvellement suggérées on utilise des microsphères creuses en verre. Les procédés connus pour la production de microsphères creuses en verre pour l'utilisation comme charges n'ont cependant pas été couronnés de succès pour la production de microsphères de dimensions uniformes ou de parois minces uniformes ce qui rend très difficile la production de charges et de matériaux isolants présentant des caractéristiques physiques et chimiques pouvant être prédites et une qualité contrôlée.

Dans l'un des matériaux isolants nouvellement mis au point, on utilise des microsphères en verre emballées dont les surfaces extérieures sont revêtues d'un métal réfléchissant, un vide étant maintenu dans les interstices entre les microsphères. Le revêtement métallique réfléchissant extérieur réduit au minimum le transfert de chaleur par rayonnement et un vide maintenu dans les interstices réduit au minimum le transfert de chaleur par conduction du gaz. Cependant, les matériaux isolants produits à partir de ces microsphères possèdent plusieurs avantages inhérents. On a trouvé qu'il est difficile, sinon impossible, dans de nombreuses applications de maintenir le vide dans les interstices entre les microsphères emballées et la diminution de ce vide produit une augmentation du transfert de chaleur par conduction du gaz. On a également trouvé qu'il est également très difficile et coûteux de déposer une pellicule relativement mince, uniforme de métal réfléchissant sur la surface extérieure des microsphères. Même lorsqu'un revêtement métallique réfléchissant mince approprié

a été déposé sur la surface extérieure des microsphères, on constate que lorsqu'il y a usure du revêtement, la zone de contact point à point entre les microsphères augmente, ce qui augmente le transfert de chaleur par conduction du solide entre les microsphères et l'usure du revêtement métallique réfléchissant produit nécessairement la détérioration de la surface métallique réfléchissante et augmente davantage le transfert de chaleur par rayonnement.

Les procédés connus pour la production de microsphères creuses en verre n'ont pas été couronnés de succès pour la production de microsphères de dimensions relativement uniformes ou de parois minces uniformes ce qui rend très difficile la production de matériaux isolants de caractéristiques et de qualité contrôlés et pouvant être prédits.

L'un des procédés existants pour la production de microsphères creuses en verre destinées à être utilisées comme matériaux isolants, par exemple comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 797 201 ou dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 365 315 fait intervenir la dispersion d'une matière liquide et/ou solide donnant une phase gazeuse dans le matériau vitreux devant être soufflé pour la formation des microsphères. Le matériau vitreux contenant la matière solide ou liquide donnant la phase gazeuse est alors chauffé pour transformer la matière solide et/ou liquide donnant la phase gazeuse en un gaz et est en outre chauffé pour dilater le gaz et produire la microsphère creuse en verre contenant le gaz dilaté. Ce procédé est, comme on le comprend, difficile à régler et il donne de manière inhérente des microsphères en verre ayant des dimensions et des épaisseurs de paroi distribuées au hasard, des microsphères ayant des parois comportant des parties de paroi qui sont relativement minces, des parois qui présentent des trous, de petites bulles emprisonnées, des gaz emprisonnés ou dissous, l'un quelconque de

2

ces facteurs ou plusieurs d'entre eux conduisant à un affaiblissement notable des microsphères et un nombre ou une proportion importants de microsphères qui sont inappropriées à l'utilisation et doivent être jetées ou recyclées.

En outre, l'utilisation d'une isolation classique par des fibres de verre est mise en question à la suite de la possibilité découverte récemment que les fibres de verre présentant certaines dimensions de particules peuvent être cancérogènes d'une manière analogue ou similaire à celle de l'amiante. L'utilisation de mousses de polyuréthane, de mousses d'urée-formaldéhyde et de mousses de polystyrène comme matériaux isolants a été critiquée récemment en raison de leur instabilité dimensionnelle et chimique, par exemple de leur tendance à rétrécir et à émettre des gaz de gonflement tels que le fréon et à dégager des gaz non transformés tels que le formaldéhyde.

En outre, dans certaines applications, l'utilisation de microsphères de faible densité constitue un sérieux problème étant donné qu'elles sont difficiles à manipuler du fait qu'elles sont aisément entraînées et ont tendance à éclater. Dans des cas de ce type, les microsphères à filaments de la présente invention permettent un maniement commode et sûr.

On a également suggéré que des microsphères creuses en verre à vide comportant un métal réfléchissant déposé sur la surface intérieure de leur paroi soient utilisées pour la production de matériaux isolants. On a suggéré plusieurs procédés pour la production de ce type de microsphères creuses à vide mais jusqu'à maintenant on pense qu'aucun des procédés connus n'a été couronné de succès pour la production de telles microsphères.

En outre, les procédés existants mis en oeuvre pour la production de microsphères creuses en verre sont habituellement basés sur des compositions de verre à teneur élevée en soude en raison de leurs points de fusion relativement bas. On a constaté

cependant que ces compositions de verre présentent de faibles caractéristiques de résistance aux conditions atmosphériques à long terme.

Ainsi, les procédés connus pour la production de microsphères creuses en verre n'ont pas été couronnés de succès jusqu'à maintenant pour la production de microsphères de dimensions uniformes ou de parois minces uniformes ou pour la production de microsphères creuses en verre de caractéristiques physiques et chimiques pouvant être prédites, de qualité et de résistance contrôlées.

En outre, le demandeur a constaté dans ses tentatives initiales d'utiliser un gaz de soufflage inerte pour le soufflage d'une mince pellicule de verre fondu pour la formation d'une microsphère creuse en verre, que le processus de formation de la microsphère en verre est extrêmement sensible et que des pellicules instables sont produites lesquelles éclatent avec obtention d'une pulvérisation de gouttelettes minuscules avant qu'une pellicule de verre fondu puisse être soufflée avec obtention d'une microsphère et être détachée d'une buse de soufflage. Il existait également une tendance du verre en fusion de glisser sur la buse de pulvérisation sous l'action des forces de mouillage. Ainsi, les tentatives initiales pour le soufflage de microsphères creuses en verre à partir de pellicules minces de verre fondu n'ont pas été couronnées de succès.

Les essais pour utiliser l'énergie solaire pour le chauffage et/ou le refroidissement ont été gênés par l'augmentation rapide du taux de perte de chaleur dans l'atmosphère environnante qui existe lorsque la température extérieure est inférieure à 0°C ou lorsque la température de fonctionnement, c'est-à-dire du milieu d'échange thermique de sortie du collecteur d'énergie solaire avoisine 70°C. La perte de chaleur est d'autant plus grande et l'efficacité du collecteur solaire d'autant plus faible que la

température extérieure est plus basse ou que la température de fonctionnement du collecteur d'énergie solaire est plus élevée. On a constaté qu'avec la technologie d'isolation commercialement intéressante dont on dispose, des collecteurs solaires de prix raisonnable ont uniquement fonctionné efficacement à des températures extérieures supérieures à 0°C et à des températures de fonctionnement inférieures à 70°C. Bien que cette température soit suffisante pour le chauffage d'eau chaude pour des utilisations de bain et de lavage de linge et pour l'obtention du chauffage domestique, elle n'est pas suffisante pour des chauffages à des températures extérieures inférieures à 0°C ou pour des applications de conditionnement d'air.

La présente invention a pour but l'obtention d'un procédé et d'un appareil pour la production de microsphères creuses en verre.

L'invention vise également l'utilisation des micro-sphères creuses en verre de la présente invention pour la fabrication de matériaux d'isolation et de systèmes d'isolation perfectionnés.

L'invention vise en outre à produire des microsphères creuses en verre pour l'utilisation comme charges et / ou dans des charges.

L'invention a en outre pour but de produire des microsphères creuses en verre ayant des parois minces uniformes qui ne comportent pratiquement pas de bulles de gaz emprisonnées ou de gaz ou de solvants dissous qui peuvent former des bulles et/ou s'échapper.

L'invention a en outre pour but la production de micro-sphères creuses en verre qui sont notablement résistantes à la chaleur, aux agents chimiques et aux matières alcalines.

L'invention a encore pour but d'utiliser les microsphères creuses en verre pour la fabrication de systèmes de mousse syntactique et/ou d'articles moulés présentant certaines formes.

L'invention a en outre pour objet la production de microsphères creuses en verre ayant des parois minces en un verre de faible conductibilité thermique.

La présente invention vise en outre à produire des microsphères creuses en verre contenant un gaz de faible conductibilité thermique.

L'invention a encore pour but de produire des microsphères creuses en verre à vide, comportant un revêtement métallique mince transparent déposé sur la surface intérieure de leurs parois.

L'invention a en outre pour but de produire des microsphères creuses en verre, à vide comportant un revêtement métallique réfléchissant à faible pouvoir émissif, déposé sur la surface interne de leurs parois.

La présente invention a en outre pour but de permettre la production d'une manière simple et économique de microsphères creuses en verre qui sont sensiblement de forme sphérique, de dimensions et d'épaisseurs de paroi uniformes et qui présentent également des caractéristiques de résistance et d'isolation thermique uniformes.

L'invention a en outre pour but d'utiliser les microsphères creuses en verre de la présente invention pour la fabrication de matériaux d'isolation supérieurs et/ou pour l'utilisation pour la fabrication de panneaux muraux façonnés.

L'invention a encore pour objet l'utilisation des microsphères creuses en verre pour la construction et la fabrication de matériaux d'isolation supérieurs pour des applications de température élevée et le retardement d'incendies.

o

La présente invention vise également à produire des microsphères creuses en verre à filaments reliant les microsphères adjacentes en verre.

L'invention a enfin pour but l'utilisation des microsphères creuses en verre de la présente invention pour la fabrication de matériaux d'isolation supérieurs pour l'utilisation dans la construction de collecteurs d'énergie solaire hautement efficaces.

La présente invention est relative à des microsphères creuses en verre ainsi qu'à un procédé et un appareil pour la fabrication des microsphères. La présente invention est plus particulièrement relative à l'utilisation de microsphères creuses en verre pour la fabrication de matériaux et de systèmes d'isolation supérieurs et de charges perfectionnées.

Les microsphères sont produites à partir d'une composition de verre ou d'une composition de verre à faible conductibilité thermique et peuvent contenir un gaz de faible conductibilité thermique. Les microsphères peuvent aussi être produites de manière à comporter un vide élevé dans leur intérieur et un revêtement métallique déposé sur la surface intérieure de la paroi des microsphères.

Les microsphères peuvent aussi être produites de manière à produire un gaz à la pression ambiante ou à une pression supérieure ou inférieure à la pression ambiante et un revêtement métallique mince déposé sur la surface intérieure de la paroi des microsphères.

Le revêtement métallique peut, suivant son épaisseur, être transparent ou hautement réfléchissant. L'utilisation d'un vide élevé et d'un revêtement métallique réfléchissant augmente sensiblement les caractéristiques d'isolation des microsphères.

L'utilisation des microsphères avec un revêtement métallique réfléchissant mais sans vide élevé augmente néanmoins

les caractéristiques d'isolation thermique des microsphères.

Les microsphères en verre de la présente invention peuvent être utilisées pour former une barrière thermique lorsqu'on s'en sert pour remplir des espaces vides entre des parois existantes ou d'autres espaces ou en les assemblant avec formation de feuilles ou d'autres formes devant être utilisées comme barrières d'isolation. Lorsqu'on les utilise pour former des barrières d'isolation, les interstices entre les microsphères peuvent être remplis d'un gaz à faible conductibilité thermique, de mousse ou d'un autre matériau qui tous augmentent les caractéristiques d'isolation thermique des matériaux produits à partir des microsphères.

Une utilisation particulière et avantageuse des microsphères creuses en verre, à vide, est constituée par des matériaux d'isolation transparents et réfléchissants pour la construction de collecteurs d'énergie solaire perfectionnés.

Les microsphères creuses en verre de la présente invention sont produites en formant une pellicule liquide de verre fondu en travers d'une buse de soufflage coaxiale, en laissant agir un gaz inerte ou une vapeur métallique à une pression positive sur la surface intérieure de la pellicule de verre de manière à souffler la pellicule et à former une pellicule liquide de verre fondu ayant la forme d'un cylindre allongé qui est fermé à son extrémité extérieure.

Les microsphères creuses en verre de la présente invention peuvent aussi être produites en faisant agir un gaz ou des particules métalliques dispersées contenant un gaz et/ou un composé organométallique gazeux à une pression positive sur la surface interne d'une pellicule de verre de manière à souffler la pellicule et à former une pellicule liquide de verre ayant la forme d'un cylindre allongé qui est fermé à son extrémité extérieure. Une pression gazeuse d'équilibrage, légèrement inférieure est prévue dans la zone de la buse de soufflage dans

2

laquelle est soufflée la pellicule de verre liquide ayant la forme d'un cylindre allongé.

On utilise un ajutage transversal pour diriger un fluide d'entraînement sur et autour de la buse de soufflage de manière à former un angle avec l'axe de cette buse de soufflage. Le fluide d'entraînement lorsqu'il passe sur et autour de la buse de soufflage est du fluide du cylindre allongé produit un champ de pression dynamique pulsatoire ou fluctuant au côté opposé de la buse de soufflage dans le sillage ou l'ombre de cette buse de soufflage. Le champ de pression fluctuante comporte des oscillations latérales périodiques régulières similaires à celles d'un drapeau agité par une brise.

Le fluide d'entraînement de l'ajutage transversal peut aussi être pulsé à des intervalles réguliers de manière à assister le réglage des dimensions des microsphères et à séparer les microsphères de la buse de soufflage et de façon à régler la distance ou l'espacement entre les microsphères.

Le fluide d'entraînement enveloppe le cylindre allongé et agit disymétriquement sur ce cylindre et produit son rabattement, son pliage, son resserrement et sa fermeture à son extrémité intérieure en un point voisin de la buse de soufflage coaxiale. Le mouvement continu du fluide d'entraînement sur le cylindre allongé produit des forces d'entraînement agissant sur le cylindre et détache le cylindre allongé de la buse de soufflage coaxiale de manière qu'elle se détache librement de cette buse de soufflage. Les forces de tension superficielles du verre fondu agissent sur le cylindre allongé entraîné, alors libre, et amènent ce cylindre sous une forme où il présente une surface spécifique minimale, c'est-à-dire qu'on obtient une forme sphérique.

Des buses de refroidissement sont disposées au-dessous et de chaque côté de la buse de soufflage et dirigent du fluide de refroidissement sur les microsphères de verre fondu de manière qu'il entre en contact avec ces microsphères pour les refroidir rapidement et solidifier le verre fondu et former une microsphère creuse en verre, lisse et dure. Lorsqu'on utilise une vapeur métallique comme gaz de soufflage pour gonfler les microsphères, le fluide de refroidissement produit le refroidissement et la condensation de la vapeur métallique et produit le dépôt de la vapeur métallique sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère sous forme d'un revêtement métallique transparent ou d'un revêtement métallique mince réfléchissant.

Dans l'un des modes de réalisation de l'invention, les microsphères sont revêtues d'un adhésif ou d'une charge de mousse et sont aplaties de manière à obtenir une forme sphéroïdale aplatie ou généralement cellulaire. Les microsphères sont maintenues dans la position aplatie jusqu'à prise et/ou durcissement de l'adhésif et ensuite les microsphères retiennent leur forme aplatie. L'utilisation des microsphères aplaties réduit sensiblement le volume des interstices entre les microsphères et améliore notablement les caractéristiques d'isolation thermique de ces microsphères.

Les microsphères peuvent être produites à partir de compositions de verre choisies pour leurs propriétés optiques et chimiques désirées et pour la matière gazeuse particulière qu'elles doivent contenir.

Lorsqu'on utilise un gaz contenant des particules métalliques dispersées pour le gonflage des microsphères, une couche métallique est déposée sur la surface interne de la paroi de la microsphère sous forme d'un revêtement métallique mince. Lorsqu'on utilise un composé organométallique gazeux pour

le dépôt de la couche métallique, on emploie un composé organométallique gazeux comme gaz de soufflage ou de gonflage ou avec le gaz de soufflage pour le gonflage des microsphères. Le composé organométallique peut être décomposé juste avant le soufflage des microsphères ou après le façonnage des microsphères en soumettant par exemple le gaz de soufflage ou les microsphères à un chauffage et/ou à une décharge électrique.

Les microsphères à filaments sont réalisées d'une manière telle qu'elles sont reliées ou attachées l'une à l'autre au moyen d'un filament de verre continu mince. Les microsphères à filaments peuvent aussi être aplaties pour obtenir les sphéroïdes aplaties. Les filaments interrompent et réduisent la zone de contact de paroi à paroi entre les microsphères et réduisent la conductibilité thermique entre les parois de ces microsphères. Les microsphères à filaments facilitent également la manipulation et empêchent l'éparpillement des microsphères, en particulier lorsqu'on produit des microsphères de très petit diamètre ou de faible densité. Les microsphères à filaments présentent un avantage notable par rapport à la simple addition de filaments du fait que les filaments continus n'ont pas tendance à se déposer dans le système dans lequel ils sont utilisés.

La présente invention permet de surmonter un grand nombre des problèmes associés aux tentatives antérieures pour produire des microsphères creuses en verre et des microsphères creuses en verre contenant un revêtement métallique déposé sur la surface interne de leurs parois. Le procédé et l'appareil de la présente invention permettent la production de microsphères creuses en verre ayant des caractéristiques prédéterminées de sorte qu'on peut concevoir, fabriquer et produire sur mesure des matériaux et des systèmes d'isolation supérieurs et des charges

10

perfectionnées répondant à une application désirée particulière. Le diamètre, l'épaisseur de paroi et l'uniformité ainsi que les caractéristiques de résistance thermique et chimique des microsphères peuvent être déterminées en choisissant soigneusement les constituants de la composition de verre et en réglant la pression du gaz inerte et de la vapeur métallique et la température, la viscosité, la tension superficielle et l'épaisseur de la pellicule de verre fondu dont on forme les microsphères. Le volume intérieur des microsphères peut contenir un gaz inerte de faible conductibilité utilisé pour gonfler la microsphère ou peut comporter un vide élevé produit par condensation d'une vapeur métallique utilisée pour gonfler la microsphère. Les microsphères creuses en verre et les microsphères creuses en verre à vide de la présente invention peuvent comporter un revêtement métallique transparent déposé sur la surface intérieure de leurs parois qui permet le passage de la lumière solaire à travers les microsphères mais qui réfléchit et arrête le rayonnement infrarouge. Les microsphères creuses en verre peuvent aussi comporter un revêtement métallique hautement réfléchissant, à faible pouvoir émissif, déposé sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère qui réfléchit efficacement la lumière et l'énergie thermique de rayonnement et évite l'usure et la détérioration qui se produisent en utilisant un revêtement extérieur d'un métal réfléchissant, usure et détérioration qui sont provoquées par le contact point à point des microsphères avec les sphères adjacentes et/ou la dégradation chimique due aux agents chimiques dans l'atmosphère environnante.

Le procédé et l'appareil de la présente invention fournissent un moyen pratique et économique permettant l'utilisation de microsphères creuses en verre ayant une efficacité d'isolation thermique élevée pour la préparation d'un matériau d'isolation efficace de coût relativement faible pour les applications quotidiennes.

Le procédé et l'appareil de la présente invention fournissent pour la première fois un moyen pratique et économique grâce auquel on peut utiliser l'efficacité d'isolation thermique élevée du vide pour la préparation d'un matériau d'isolation hautement efficace de coût relativement faible pour des applications quotidiennes courantes. La présente invention permet également la production économique de microsphères creuses en verre à partir d'une composition de verre à point de fusion bas ou élevé qui comprend une barrière contre le rayonnement et peut être utilisée comme matériau isolant.

L'appareil et le procédé de la présente invention permettent la production de microsphères creuses en verre à des prix économiques et en grandes quantités. Le procédé et l'appareil de la présente invention permettent également la production de microsphères creuses en verre, à vide, à des prix économiques et en grandes quantités.

Le procédé et l'appareil de la présente invention, en comparaison des procédés de la technique connue d'utilisation d'un agent de soufflage ou de gonflage liquide ou solide latent, peuvent être utilisés à des températures supérieures étant donné qu'ils ne comportent pas d'agent de soufflage dilatable et/ou décomposable. L'aptitude à utiliser des températures de soufflage ou de gonflage supérieures conduit, pour des compositions de verre particulières, à une viscosité plus faible du verre, ce qui permet, grâce aux forces de tension superficielles d'obtenir une uniformité notablement supérieure en ce qui concerne l'épaisseur de paroi, la sphéricité et le diamètre des microsphères produites.

Le procédé et l'appareil de la présente invention permettent l'utilisation et l'enveloppement ou encapsulage d'une grande variété de gaz de soufflage et de matières gazeuses de soufflage.

La présente invention fournit un procédé pour l'utilisation d'un gaz de soufflage constitué par une vapeur métallique pour le gonflage des microsphères creuses en verre de manière à obtenir un vide élevé dans la microsphère. La présente invention permet également l'addition aux gaz de soufflage à vapeur métallique, de petites quantités de vapeur métalliques, choisies, par exemple de vapeurs de métaux alcalins, de manière qu'elles réagissent avec des traces de gaz qui peuvent se dégager de la pellicule de verre fondu lorsque la microsphère est formée. Les vapeurs métalliques choisies réagissent avec tous les gaz dégagés et maintiennent le vide élevé présent à l'intérieur.

Le procédé et l'appareil de la présente invention permettent la production de microsphères creuses en verre pour l'isolation et/ou pour l'utilisation comme charges, ayant des diamètres, des épaisseurs de paroi, des résistances mécaniques et des résistances aux agents chimiques ainsi qu'aux conditions atmosphériques prédéterminées ainsi qu'une perméabilité aux gaz telles qu'on peut concevoir, fabriquer et produire sur mesure des systèmes supérieurs répondant à une utilisation particulière désirée. En outre, la surface des microsphères creuses en verre ne comportent pas des pointes ou des extrémités de scellage ou d'étanchéité en raison de leur procédé de fabrication.

Les microsphères creuses en verre et les microsphères creuses en verre avec vide de la présente invention peuvent être utilisées pour la conception et la construction de systèmes d'isolation supérieurs destinés à être utilisés en combinaison avec des collecteurs d'énergie solaire de sorte que les collecteurs d'énergie solaire peuvent fonctionner efficacement à des températures supérieures inférieures à 0°C et peuvent fonctionner à des températures de sortie du milieu d'échange thermique supérieures à 70°C de sorte qu'ils fonctionnent efficacement en hiver et en été. Ils peuvent être employés pour satisfaire aux exigences de

climatisation.

18

L'invention sera maintenant décrite en se référant aux dessins annexés qui représentent des modes de réalisation du procédé et de l'appareil de la présente invention pour la fabrication de microsphères destinées à être utilisées dans des matériaux isolants et comme matériaux isolants et/ou pour l'utilisation dans des charges ou comme charges. Dans ces dessins :

La figure 1 représente en coupe un appareil comportant un moyen constitué par des buses de soufflage coaxiales multiples fournissant la matière gazeuse pour le gonflage des microsphères creuses en verre, un ajutage transversal débitant un fluide d'entraînement pour assister la formation et pour détacher les microsphères des buses de soufflage et un moyen débitant un fluide de refroidissement des microsphères.

La figure 2 est une vue en coupe détaillée agrandie des buses de l'appareil représenté sur la figure 1.

La figure 3 est une vue en coupe détaillée d'une variante des buses représentées sur la figure 2 où l'extrémité inférieure du moyen constituant la buse est sous forme conique.

La figure 3A est une vue en coupe détaillée d'un moyen d'entraînement à jet transversal modifié ayant un orifice aplati et de la Buse de la figure 3.

La figure 3B est une vue de dessus du moyen d'entraînement à jet transversal modifié et de la buse représentée dans la figure 3a.

La figure 3C représente l'utilisation de l'appareil de la figure 3b pour la production de microsphères creuses en verre, à filaments.

La figure 4 est une vue en coupe détaillée d'une variante du moyen constituant la buse représenté dans la figure 2 où la partie inférieure de la buse est agrandie.

La figure 5 est une coupe d'une vue de bout d'un collecteur d'énergie solaire sous forme d'une plaque plate utilisant les microsphères creuses en verre de la présente invention.

La figure 6 est une coupe d'une vue de bout d'un collecteur d'énergie solaire tubulaire utilisant les microsphères creuses en verre de la présente invention.

La figure 7 est une vue en coupe d'un panneau d'isolation formé au moyen de microsphères creuses en verre (de forme sphérique).

La figure 7A est une vue en coupe partielle d'un panneau d'isolation formé au moyen de microsphères creuses en verre de forme sphéroïdale aplatie.

La figure 7B est une vue en coupe partielle d'un panneau d'isolation formé de microsphères creuses en verre, à filaments, de forme sphéroïdale aplatie, les filaments interrompant le contact paroi à paroi des microsphères.

La figure 8 représente sous forme de courbe la relation entre l'épaisseur de la pellicule métallique mince déposée sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère creuse, la pression du gaz de soufflage à vapeur métallique et le diamètre des microsphères.

L'invention sera maintenant décrite en se référant aux figures annexées où les nombres identiques désignent des parties identiques dans toutes les figures.

Dans les figures 1 et 2, on représente un récipient 1 réalisé en un matériau réfractaire approprié et chauffé par des moyens non représentés et destiné à contenir le verre en fusion 2. Le fond 3 du récipient 1 contient une pluralité d'ouvertures 4 à travers lesquelles le verre en fusion 2 est amené vers les buses de soufflage coaxiales 5. La buse de soufflage coaxiale 5 peut être réalisée séparément ou peut être formée par un prolongement vers le bas du fond 3 du récipient 1. La buse de soufflage coaxiale

5 consiste en une buse intérieure 6 ayant un orifice 6a pour un gaz de soufflage, c'est-à-dire un gaz de soufflage inerte ou un gaz de soufflage à vapeur métallique et une buse extérieure 7 ayant un orifice 7a pour le verre fondu. La buse intérieure 6 est disposée dans une buse extérieure 7 et est coaxiale à celle-ci de manière à former un espace annulaire 8 entre les buses 6 et 7, cet espace annulaire fournissant un trajet de passage pour le verre fondu 2. L'orifice 6a de la buse intérieure 6 se termine au plan de l'orifice 7a de la buse extérieure 7 ou à une brève distance au-dessus de ce plan.

Le verre fondu 2 se trouvant approximativement à la pression atmosphérique ou à une pression élevée circule vers le bas à travers l'espace annulaire 8 et remplit la zone entre les orifices 6a et 7a. Les forces de tension superficielle dans le verre fondu 2 forment une mince pellicule liquide de verre fondu 9 en travers des orifices 6a et 7a.

Un gaz de soufflage 10, c'est-à-dire un gaz de soufflage inerte, un gaz de soufflage à vapeur métallique et/ou un gaz de soufflage contenant des particules métalliques dispersées qui est chauffé par des moyens non représentés à environ la température du verre fondu et qui est à une pression supérieure à la pression du verre fondu à la buse de soufflage, est amené à travers le conduit de distribution 11 et la buse coaxiale intérieure 6 en contact avec la surface interne de la pellicule de verre fondu 9. Le gaz de soufflage ou la vapeur métallique exerce une pression positive sur la pellicule de verre fondu de manière à gonfler et dilater la pellicule vers l'extérieur afin de former une pellicule liquide 12 sous forme d'un cylindre allongé de verre fondu rempli de gaz de soufflage ou de vapeur métallique 10. Le cylindre allongé 12 est fermé à son extrémité extérieure et est relié à son extrémité intérieure à la buse extérieure 7 au bord périphérique de l'orifice 7a. Une pression

d'équilibrage d'un gaz ou d'un gaz inerte, c'est-à-dire une pression légèrement inférieure est prévue dans la zone de la buse de soufflage dans laquelle est soufflée la pellicule liquide en forme de cylindre allongé. La buse coaxiale représentée peut être utilisée pour la production de microsphères ayant des diamètres ayant trois fois à cinq fois la valeur du diamètre intérieur de l'orifice 7a et est utile pour le soufflage de matières vitreuses de faible viscosité.

On utilise un ajutage transversal 13 pour diriger un fluide d'entraînement inerte 14 qui est chauffé approximativement à la température du verre fondu 2 ou à une température inférieure ou supérieure, grâce à des moyens non représentés. Le fluide d'entraînement 14 passe à travers le conduit de distribution 15, la buse 13 et l'orifice de l'ajutage transversal 13a et est dirigé sur la buse de soufflage coaxiale 5. L'ajutage transversal 13 est disposé de manière à diriger le courant de fluide d'entraînement 14 sur et autour de la buse de soufflage 7 dans la région de formation de la microsphère à l'orifice 7a ou derrière cet orifice. Le fluide d'entraînement 14, lorsqu'il passe sur la buse de soufflage 5 et autour de cette buse produit dynamiquement un champ de pression pulsatoire ou fluctuant au côté opposé à la buse de soufflage 5, dans son sillage ou son ombre.

Le fluide d'entraînement 14 enveloppe le cylindre allongé 12 et agit sur celui-ci de telle manière que ce cylindre subit un rabattement, un pliage, un resserrement et une fermeture à son extrémité intérieure en un point 16 proche de l'orifice 7a de la buse extérieure 7. Le mouvement continu du fluide d'entraînement 14 au-dessus du cylindre allongé 12 produit des forces d'entraînement agissant sur le cylindre 12 et le détache de l'orifice 7a de la buse extérieure 7 de manière à permettre la chute du cylindre, c'est-à-dire son entraînement et son éloignement

de la buse 7. Les forces de tension superficielle du verre fondu agissent sur le cylindre allongé tombant entraîné 12 et amènent ce cylindre à rechercher une surface spécifique minimale avec obtention d'une microsphère 17 creuse en verre fondu de forme sphérique.

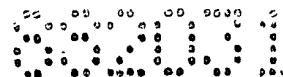
des buses de refroidissement 18 ayant des orifices 18a sont disposées au dessous et sur les deux côtés de la buse de soufflage coaxiale 5 et dirigent un fluide de refroidissement 19 sur la microsphère 17 en verre fondu et en contact avec celle-ci de manière à refroidir rapidement et à solidifier le verre fondu et à former une microsphère creuse en verre, lisse et dure. Le fluide de refroidissement 19 sert également à éloigner la microsphère creuse en verre de la buse de soufflage coaxiale 5. Lorsqu'on utilise une vapeur métallique comme gaz de soufflage pour gonfler les microsphères, le fluide de refroidissement refroidit la vapeur métallique et produit sa condensation de manière à obtenir le dépôt de la vapeur métallique sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère sous forme d'un revêtement métallique mince transparent ou réfléchissant 20. Un temps de refroidissement supplémentaire peut être prévu si nécessaire en utilisant un lit fluidisé, un support liquide ou un système de support à courroie pour les microsphères creuses en verre afin de durcir ces microsphères avec pratiquement peu d'effet de déformation ou sans aucun effet de déformation en ce qui concerne les dimensions ou la forme des microsphères. Les microsphères creuses en verre, refroidies et solidifiées sont recueillies grâce à des moyens appropriés non représentés.

La figure 3 représente un mode de réalisation préféré de l'invention dans lequel la partie inférieure de la buse coaxiale extérieure 7 est en forme de cône avec le sommet vers le bas et vers l'intérieur en 21. Ce mode de réalisation de même que le mode de réalisation précédent comprend une buse de

soufflage coaxiale 5 qui consiste en une buse intérieure 6 avec un orifice 6a et une buse extérieure 7 avec un orifice 7a'. La figure représente également une pellicule liquide 12 sous forme de cylindre allongé avec une partie resserrée 16.

On a constaté que l'utilisation de la construction de buse tronconique 21 aide notablement à former une pellicule mince de verre fondu 9' dans la zone entre l'orifice 6a de la buse intérieure 6 et l'orifice 7a' de la buse extérieure 7. La surface intérieure de paroi 22 de la partie tronconique 21 de la buse extérieure 7 produit le passage du verre fondu 2 sous pression à travers un intervalle fin formé entre le bord extérieur de l'orifice 6a et la surface intérieure 22, lorsqu'une pression est appliquée au verre fondu 2, de manière à former la mince pellicule 9' de verre fondu en travers de l'orifice 6a et 7a'. Ainsi, la formation de la pellicule fondue 9' n'est pas basée uniquement dans ce mode de réalisation sur les propriétés de tension superficielle du verre fondu. La buse coaxiale représentée peut être utilisée pour produire des microsphères ayant des diamètres de 3 à 5 fois supérieurs à la valeur du diamètre de l'orifice 7a de la buse coaxiale 7 et permet la production de microsphères de diamètre plus petit que celui des microsphères obtenues en utilisant l'appareil de la figure 2 et est particulièrement utile pour le soufflage de matériaux vitreux de viscosité élevée.

Le diamètre de la microsphère est déterminé par le diamètre de l'orifice 7a'. Cet appareil permet l'utilisation de diamètres intérieurs plus grands de la buse extérieure 7 et de diamètres intérieurs plus grands de la buse intérieure 6, ceci réduisant la possibilité d'un bouchage des buses coaxiales en fonctionnement. Ces caractéristiques sont particulièrement avantageuses lorsque le gaz de soufflage contient des particules métalliques dispersées et/ou lorsque les compositions de verre



contiennent des particules de matières supplémentaires.

Les figures 3a et 3b représentent un autre mode de réalisation préféré de l'invention dans lequel la partie extérieure de l'ajutage transversal 13 est aplatie de manière à obtenir un orifice 13a de forme généralement rectangulaire ou ovale. L'orifice 13a peut être disposé de manière à former un angle avec l'axe central de la buse coaxiale 5. L'angle préféré cependant est celui représenté sur le dessin, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un angle d'environ 90° par rapport à l'axe central de la buse coaxiale 5.

On a constaté que l'utilisation du fluide d'entraînement de l'ajutage transversal aplati concentre, pour une vitesse donnée, l'effet du champ de pression fluctuant et augmente l'amplitude des fluctuations de pression induites dans la région de la formation des microsphères creuses au côté opposé de la buse de soufflage 5. Par utilisation de l'ajutage transversal aplati et augmentation de l'amplitude des fluctuations de pression, l'action de pincement ou de serrage exercée sur le cylindre 12 est accrue. Cette action facilite la fermeture du cylindre 12 à son extrémité intérieure resserrée 16 et permet de détacher le cylindre 13 de l'orifice 7a de la buse centrale 7.

La figure 3c représente un autre mode de réalisation préféré de la présente invention dans lequel on utilise un matériau vitreux à viscosité élevée pour le soufflage de microsphères creuses en verre, à filaments. Dans cette figure, le cylindre 12 de forme allongée et les microsphères en verre 17a, 17b et 17c sont reliées l'une à l'autre au moyen de filaments minces en verre 17d. Comme on peut le voir sur le dessin, lorsque les microsphères 17a, 17b et 17c s'éloignent de la buse de soufflage 5, les forces de tension superficielle agissent sur le cylindre allongé 12 de manière à changer graduellement le cylindre 12 allongé en une forme généralement sphérique 17a, une

forme plus sphérique 17b et finalement la microsphère 17c. Les mêmes forces de tension superficielle produisent une réduction graduelle du diamètre des filaments de liaison 17d lorsque la distance entre les microsphères et les filaments et la buse de soufflage 5 augmente. Les microsphères creuses en verre 17a, 17b et 17c qui sont obtenues sont reliées par des filaments minces 17d qui sont sensiblement de longueur égale et qui prolongent la microsphère en verre.

Le fonctionnement de l'appareil représenté dans les figures 3, 3a, 3b et 3c est similaire à celui décrit ci-dessus en ce qui concerne les figures 1 et 2.

La figure 4 représente un mode de réalisation de l'invention dans lequel la partie inférieure de la buse coaxiale 7 est munie d'une partie bulbeuse 23 qui confère à la buse extérieure 7 une forme sphérique. Ce mode de réalisation comporte comme les modes de réalisation précédents, une buse de soufflage coaxiale 5 qui consiste en une buse intérieure 6 avec un orifice 6a et une buse extérieure 7 avec un orifice 7a. La figure

représente également une pellicule liquide 12 en forme de cylindre allongé avec une portion resserrée 16.

On a trouvé que l'utilisation de l'élément 23 de forme sphérique bulbeuse augmentait sensiblement l'amplitude des fluctuations de pression induites dans la région de la formation des microsphères creuses au côté opposé de la buse de soufflage 5, pour une vitesse donnée du fluide d'entraînement 14 (figure 2). Par l'utilisation de l'élément bulbeux 23 et par augmentation de l'amplitude des fluctuations de pression, l'action de resserrement exercée sur le cylindre allongé 12 est accrue. Cette action facilite la fermeture du cylindre 12 à son extrémité étroite intérieure 16 et son détachement de l'orifice 7a de la buse extérieure 7.

Dans un autre mode de réalisation encore de l'invention qui est également représenté dans la figure 4, on peut utiliser une barre batteuse 24 pour aider à détacher le cylindre 12 de l'orifice 7a. La barre batteuse 24 est fixée sur une broche non représentée dont on produit la rotation d'une manière telle que la barre batteuse 24 porte sur la partie étroite 16 du cylindre allongé 12 de manière à faciliter ainsi la fermeture et l'élimination du cylindre 12 à son extrémité étroite intérieure 16 et à détacher le cylindre 12 de l'orifice 7a de la buse extérieure 7.

Le fonctionnement de l'appareil représenté est par ailleurs similaire à celui décrit ci-dessus en ce qui concerne les figures 1, 2, 3 et 4.

Les modes de réalisation de l'invention représentés dans les figures 2 à 4 peuvent être utilisés individuellement ou en diverses combinaisons selon les exigences du cas particulier. L'appareil entier peut être renfermé dans un récipient à haute pression, non représenté, qui permet l'exécution du procédé à des pressions élevées.

La figure 5 représente l'utilisation des microsphères creuses en verre de la présente invention pour la construction d'un collecteur d'énergie solaire 29 sous forme de plaque. La figure est une coupe vue en bout du collecteur solaire. La pièce de couverture extérieure 30 protège le collecteur solaire contre les conditions atmosphériques. La pièce de couverture 30 peut être réalisée en verre clair ou en plastique. La pièce de couverture 30 peut aussi être réalisée en plusieurs couches de microsphères creuses en verre, à vide, transparentes de l'invention liées ensemble au moyen d'une résine de polyester, de polyoléfine, de polyacrylate de méthyle, de manière à former

une couverture transparente. Au-dessous de la pièce de couverture 30 et parallèlement à celle-ci est disposée une plaque d'absorption 31 en métal à revêtement foncé à la surface intérieure de laquelle sont fixés une multiplicité de tubes 33 contenant un milieu d'échange thermique 32 et espacés régulièrement. Le milieu où le fluide d'échange thermique peut par exemple être de l'eau et les tubes 33 sont reliés ensemble par des moyens classiques non représentés pour permettre la circulation du fluide d'échange thermique 32 à travers les tubes 33. Afin de réduire au minimum les pertes de chaleur du collecteur solaire et d'augmenter son efficacité, l'espace entre la pièce de couverture extérieure 30 et la plaque d'absorption 31 peut être rempli d'un lit de microsphères creuses en verre, à vide, transparentes, de la présente invention. Le collecteur solaire 29 a une pièce de couverture intérieure 35 au moyen de laquelle ce collecteur peut être fixé sur un toit 36 d'une maison. Pour réduire davantage la perte de chaleur du collecteur solaire et augmenter son efficacité, l'espace entre la surface inférieure de la plaque d'absorption 31 et la pièce de couverture intérieure 35 peut être rempli de microsphères creuses en verre, réfléchissantes à vide 39 comportant sur leur surface interne un revêtement métallique hautement réfléchissant. Les éléments extrêmes 37 et 38 du collecteur solaire 29 ferment les bords du sommet et du fond du collecteur.

La construction et le fonctionnement du collecteur solaire sous forme de plaque sont par ailleurs essentiellement les mêmes que ceux des collecteurs solaires à plaque connus.

La figure 6 représente l'utilisation des microsphères creuses en verre de la présente invention pour la construction du collecteur d'énergie solaire 43 tubulaire. La figure est une coupe vue en bout du collecteur solaire. La pièce de couverture extérieure 44 peut être réalisée en verre ou en plastique limpide.

La pièce de couverture 44 peut aussi être réalisée en plusieurs couches de microsphères creuses en verre, transparentes à la lumière, à vide, conformes à l'invention, liées ensemble au moyen d'une résine transparente de polyester ou de polyoléfine de manière à obtenir une pièce de couverture transparente. En dessous de la pièce de couverture 30 et parallèlement à celle-ci est disposé un élément tubulaire 45 à double tuyau. L'élément tubulaire 45 consiste en un tube d'alimentation intérieur 46 et en un tube de retour extérieur 47. Le milieu ou le fluide d'échange thermique 48, par exemple de l'eau, est amené à travers le tube d'alimentation intérieur 46, il passe vers l'une des extrémités du tube où il inverse son sens d'écoulement par des moyens non représentés et le milieu d'échange thermique 49 (retour) retourne à travers le tube de retour 47. Le tube d'alimentation intérieur 46 est coaxial au tube de retour extérieur 47. Le tube de retour extérieur 47 comporte sur sa surface un revêtement noir d'absorption de la chaleur. Le milieu où le fluide d'échange thermique est chauffé lors de son passage à travers le tube d'alimentation 46 et le tube de retour 47.

Le collecteur tubulaire 43 comporte des couvercles latéraux parallèles extérieurs 50 et une partie de couverture 51 courbe extérieure inférieure. La partie de couverture courbe inférieure 51 est concentrique par rapport au tube intérieur 46 et au tube extérieur 47. La surface intérieure de la partie inférieure 51 est revêtue d'un matériau réfléchissant 52 de manière telle que les rayons du soleil sont réfléchis et concentrés dans la direction du revêtement noir d'absorption de la chaleur du tube de retour 47. Afin de réduire au minimum les pertes de chaleur du collecteur solaire et d'augmenter son efficacité, la zone entière entre les couvercles extérieurs 44, 50 et 51 et le tube de retour 47 peut être remplie d'un lit de microsphères creuses en verre 54, trans-

parentes à la lumière, à vide de la présente invention.

Les collecteurs solaires tubulaires 43 sont normalement montés en groupe d'une manière telle que leur disposition correspond au déplacement du soleil dans le ciel. Les rayons du soleil passent à travers les microsphères transparentes 54 et frappent directement le côté extérieur du tube de retour 47 et sont réfléchis par le réflecteur 52 et frappent le côté intérieur inférieur du tube de retour 47.

La construction et le fonctionnement du collecteur tubulaire solaire sont par ailleurs essentiellement les mêmes que ceux des collecteurs solaires tubulaires connus.

La figure 7 représente l'utilisation des microsphères creuses en verre de la présente invention pour la construction d'un panneau façonné 61. Le panneau contient des couches multiples de microsphères 62 en verre de dimensions uniformes. Les microsphères peuvent comporter une couche mince 63 d'un métal réfléchissant déposé sur la surface intérieure de leur paroi. Le volume interne des microsphères comportait un vide élevé ou peut être rempli d'un gaz 64 de faible conductibilité thermique et les interstices 65 entre les microsphères peuvent être remplis du même gaz ou d'une mousse de faible conductibilité thermique contenant un gaz de faible conductibilité thermique. La surface avant 66 peut être revêtue d'une couche mince de plâtre appropriée à être encollée et peinte subséquemment et/ou recouverte de papier mural. La surface de support 67 peut être revêtue du même plastique ou d'un plastique différent de manière à former une barrière de vapeur ou de plâtre ou des deux matériaux.

La figure 7A représente l'utilisation des microsphères creuses en verre de la présente invention pour la construction d'un panneau façonné 71. Le panneau contient des couches multiples de microsphères 72 en forme de sphéroïdes aplatis de dimensions uniformes. Les microsphères en forme de sphéroïdes aplatis peuvent

comporter une mince couche intérieure 73 déposée en un métal réfléchissant. Le volume intérieur de la microsphère peut comporter un vide élevé ou peut être rempli d'un gaz 74 de faible conductibilité thermique. La configuration aplatie des microsphères réduit sensiblement le volume des interstices entre ces microsphères qui peuvent être remplis d'une mousse 75 de faible conductibilité thermique contenant un gaz de faible conductibilité thermique. La face 76 peut être revêtue d'une couche mince de plâtre appropriée à un encollage et une peinture subséquentes et/ou un recouvrement par du papier mural. La surface de support 77 peut être revêtue d'un plastique approprié à former une barrière de vapeur ou de plâtre ou des deux matières.

La figure 7B représente un mode de réalisation du panneau mural façonné de la figure 7A où des microsphères creuses en verre reliées ensemble par de très minces filaments en verre 78 sont utilisées. Les filaments fins en verre 78 sont formés entre des microsphères adjacentes lorsque les microsphères sont gonflées et relient les microsphères ensemble au moyen d'un matériau vitreux continu. Les filaments de liaison 78 dans le panneau façonné interrompent le contact paroi à paroi entre les microsphères et servent à réduire sensiblement le transfert de chaleur par conduction entre les microsphères adjacentes. L'utilisation des microsphères à filaments pour obtenir les filaments d'interruption est particulièrement avantageux et on le préfère du fait que les filaments sont distribués uniformément, ne peuvent pas se déposer, sont fournis dans la quantité réglée désirée et donnent dans le panneau façonné une structure de blocage qui sert à renforcer le panneau façonné. La face 76 peut être revêtue, comme ci-dessus, d'une couche mince de plâtre appropriée à un encollage subséquent et à une peinture et/ou à être recouverte de papier mural. La surface de support 77 peut être revêtue d'une matière plastique appropriée à la formation d'une

barrière de vapeur ou de plâtre ou des deux matériaux.

La figure 8 est une représentation graphique de la relation entre l'épaisseur de la pellicule métallique mince déposée sur la surface interne de la paroi de la microsphère creuse, la pression du gaz de soufflage constituée par une vapeur métallique et le diamètre intérieur des microsphères. Un gaz de soufflage constitué par une vapeur métallique préférée est constitué par de la vapeur de zinc.

Le matériau et les compositions filmogènes inorganiques et en particulier les compositions de verre dont sont produites les microsphères creuses en verre de la présente invention peuvent varier fortement pour obtenir les caractéristiques physiques désirées pour le chauffage, le soufflage, le façonnage, le refroidissement et le durcissement des microsphères et les caractéristiques désirées d'isolation thermique, de résistance mécanique, de perméabilité au gaz et de transmission à la lumière des microsphères en verre produites.

Les compositions de verre peuvent être choisies de manière à présenter une faible conductibilité thermique et une résistance mécanique suffisante lorsqu'elles sont refroidies et solidifiées de manière à résister à la pression atmosphérique lorsque la microsphère comporte un vide élevé en son intérieur. La composition de verre fondu forme des microsphères dures qui sont capables d'entrer en contact avec des microsphères adjacentes sans usure ou détérioration notable aux points de contact et sont résistantes vis-à-vis d'une détérioration par exposition à l'humidité, à la chaleur et/ou aux conditions atmosphériques.

On peut faire varier dans de larges limites les constituants des compositions de verre, suivant leur utilisation envisagée et elles peuvent comprendre des matériaux vitreux qu'on trouve à l'état naturel et des matériaux produits synthétiquement.

Les constituants des compositions de verre peuvent être choisis et mélangés de manière à présenter une résistance élevée vis-à-vis des matières gazeuses corrosives, une résistance élevée vis-à-vis des agents chimiques gazeux, une résistance élevée aux alcalis et aux intempéries, une faible aptitude à la diffusion des matières gazeuses vers l'intérieur et vers l'extérieur des microsphères en verre et de manière à ne comporter pratiquement pas de bulles de gaz emprisonnées ou de gaz dissous dans les parois des microsphères qui peuvent former des bulles et de manière à présenter une résistance mécanique suffisante lorsqu'elles sont durcies, et solidifiées de manière à supporter une charge importante et/ou de manière à résister à une pression importante.

Les microsphères de la présente invention sont capables d'entrer en contact avec des microsphères adjacentes sans usure notable ou détérioration aux points de contact et sont résistantes vis-à-vis de la détérioration par exposition à l'humidité, à la chaleur et/ou aux intempéries.

Les compositions de verre contiennent de préférence des quantités relativement élevées de bioxyde de silicium, d'alumine, de lithium, de bioxyde de zirconium et de chaux et des quantités relativement petites d'hydroxyde de sodium. On peut ajouter du calcium pour favoriser la fusion du verre et de l'oxyde borique peut être ajouté pour améliorer les propriétés de résistance aux conditions atmosphériques du verre. Les compositions de verre sont formulées pour obtenir des températures de fusion et de fluidité relativement élevées pour une différence de température relativement étroite entre les températures de fusion, c'est-à-dire d'écoulement du fluide et de durcissement. Les compositions de verre sont formulées de manière telle qu'elles présentent un taux élevé d'augmentation de viscosité avec une température

décroissante de sorte que les parois des microsphères se solidifient, durcissent et se renforcent avant la diminution du volume et de la pression du gaz de gonflement dans la sphère dans une mesure suffisante pour provoquer l'effondrement de la microsphère. Lorsqu'il est désirable de maintenir une pression positive d'un vide élevé dans le volume intérieur des microsphères, la perméabilité aux gaz tels que l'hélium requiert une réduction des agents formant le réseau, tels que la silice et l'inclusion d'agents modificateurs du réseau tels que l'alumine. D'autres moyens pour diminuer la perméabilité aux gaz des microsphères creuses en verre sont décrits ci-dessous.

Les compositions appropriées à l'utilisation suivant la présente invention peuvent correspondre aux domaines de proportions indiqués ci-dessous dans les colonnes A, B et C en % en poids.

TABLEAU 1

	A (Alumine)	B (Lithium)	C (Bioxyde de zirconium)
SiO ₂	46-64	58-85	40-58
Al ₂ O ₃	10-22	0-25	6-12
Li ₂ O	-	8-25	-
Zirconia	-	-	8-20
CaO	5-18	0-2	1-3
MgO	0-12	0-2	0-4
B ₂ O ₃	4-12	2-6	0-6
Na ₂ O	0-1	0-1,0	0-2,5
BaO	0-2,0	0-2,0	0-2,0
CaF ₂	0-2,0	0-2,0	0-2,0
K ₂ O	0-0,7	0-0,7	0,5-1,5

Les compositions des colonnes A et B ne contiennent pas de bioxyde de zirconium tandis que les compositions de la colonne C ont une teneur relativement élevée en bioxyde de zirconium.

On a constaté que l'utilisation de compositions de verre ayant une teneur relativement élevée en alumine et une teneur relativement faible en soude produit un durcissement rapide des microsphères en verre qui facilite la production de ces microsphères et en particulier des microsphères en verre comportant un vide élevé dans leur intérieur.

Le tableau 2 ci-dessous indique dans la colonne 1 une composition de verre à teneur élevée en alumine de la présente invention et dans la colonne 2 une composition de verre à teneur élevée en soude utilisée jusqu'à maintenant pour la production de microsphères en verre.

Les microsphères en verre produites à partir des compositions des colonnes I et II sont produites conformément à la présente invention en soufflant le verre au moyen d'un gaz de soufflage inerte.

TABLEAU 2

	I (Alumine)	II (Hydroxyde de sodium)
SiO ₂	57,0	72,2
Al ₂ O ₃	20,5	1,2
CaO	5,5	8,8
MgO	12	3,3
B ₂ O ₃	4	-
Na ₂ O	1,0	14,2

Le tableau 3 ci-dessous compare l'augmentation de viscosité par refroidissement des compositions du tableau 2 à teneur élevée en alumine (I) et à teneur élevée en hydroxyde de sodium (II).

TABLEAU 3

	<u>Température</u>	<u>Viscosité (Ns/m²)</u>
Composition à teneur élevée en alumine (I)	1475°C	3
	1000°C	10×10^4
	800°C	10×10^9
Composition à teneur élevée en hydroxyde de sodium (II)	1475°C	10
	1000°C	10×10^2
	800°C	10×10^4

Le tableau 3 montre que le verre à teneur élevée en alumine a une vitesse de durcissement sensiblement plus forte que le verre à teneur élevée en hydroxyde de sodium de manière telle que dans les premiers 700°C de refroidissement, le verre à teneur élevée en alumine a une viscosité de 10×10^5 fois supérieure à celle du verre à teneur élevée en hydroxyde de sodium.

Pour certaines utilisations, on peut se servir de compositions de verre à température de fusion relativement basse. Les compositions de verre à température de fusion basse peuvent contenir des quantités relativement grandes de plomb. Les matériaux de verre qu'on trouve à l'état naturel tels que les compositions basaltiques minérales peuvent aussi être utilisées. L'utilisation de ces compositions de verre existant à l'état naturel peut dans certains cas réduire sensiblement le coût des matières premières utilisées.

On indique dans le tableau 4 des compositions de verre appropriées contenant du plomb et des compositions minérales basaltiques.

TABLEAU 4

	D (Plomb)	E (Basalte) *
SiO ₂	30-70	40-55
Al ₂ O ₃	0-2	13-17
Pb	10-60	-
Fe ₂ O ₃	-	2-16
FeO	-	1-12
CaO	0-5	7-14
MgO	0-3	4-12
Na ₂ O	0-9	2-4
K ₂ O	0-9	1-2
H ₂ O	-	0,5-4
TiO ₂	-	0,5-4

* Voir G.L. Sheldon, Formation de Fibres à partir de roches basaltiques, Platinum Metals Review, pages 18 à 54, 1978.

Les indications dans la présente description en ce qui concerne les compositions de verre sont applicables aux diverses compositions de verre mentionnées y compris les compositions minérales basaltiques existant à l'état naturel.

On peut ajouter aux compositions de verre des agents chimiques qui influencent la viscosité des compositions afin d'obtenir les viscosités désirées pour le soufflage des microsphères.

Pour faciliter le soufflage et la formation des microsphères en verre et des microsphères en verre à vide et pour régler la tension superficielle et la viscosité des sphères on peut ajouter des agents surfactifs appropriés, tels que des particules colloïdales de substances insolubles et des stabili-

sants de la viscosité à la composition de verre, sous forme d'additifs.

Une caractéristique distincte et avantageuse de la présente invention consiste en ce qu'on n'utilise pas des gaz de gonflement à solide latent ou à liquide latent ou que ces gaz ne sont pas requis et que les microsphères qui sont produites ne comportent pas des matières ou des gaz de soufflage à solides latents ou à liquides latents.

Les compositions de verre dont les microsphères creuses en verre peuvent être produites sont perméables à un certain degré vis-à-vis des matières gazeuses utilisées pour le gonflage des microsphères et/ou vis-à-vis des gaz présents dans le milieu entourant les microsphères, suivant les matières vitreuses particulières utilisées. La perméabilité aux gaz des compositions de verre peut être réglée, modifiée et/ou réduite ou sensiblement éliminée par addition, avant le soufflage des microsphères, à la composition de verre de très petites particules de matière inerte lamellaires à plan orientable. Lorsqu'on ajoute une ou plusieurs de ces particules de matières d'addition lamellaires à plan orientable à la composition de l'air avant le soufflage et la formation de la microsphère creuse en verre, le procédé de fabrication de la microsphère produit l'alignement des particules lamellaires, lorsque la pellicule de verre est étirée lors de son passage, c'est-à-dire de son extrusion à travers la buse de soufflage conique, sur les parois de la microsphère creuse en verre, de sorte qu'elles soient normales à la direction de diffusion du gaz. La présence des particules planes lamellaires

être choisis de manière à réagir avec la couche métallique mince déposée afin d'obtenir les caractéristiques désirées dans la couche métallique, par exemple pour réduire la conductibilité thermique de la couche métallique. Pour certaines applications, on peut utiliser de l'oxygène ou de l'air tel quel ou à l'état ajouté au gaz de soufflage.

La vapeur métallique est utilisée comme gaz de soufflage pour obtenir un vide important dans le volume contenu dans la microsphère et pour déposer un revêtement métallique mince sur la surface interne de la paroi de la microsphère creuse en verre. Le métal spécifique utilisé de même que l'épaisseur et la nature du revêtement métallique déposé déterminent le caractère de transparence ou de réflexion de la lumière visible du revêtement métallique.

La vapeur métallique utilisée pour le soufflage des microsphères creuses en verre est choisie de manière à présenter la température de vaporisation, la capacité thermique latente et la tension de vapeur désirées à la température de soufflage et de manière à présenter la tension de vapeur désirée à la température de solidification et à la température ambiante. La condensation et le dépôt de la vapeur métallique dans la microsphère creuse en verre produisent une pression de vapeur équivalente à la pression de vapeur du métal à la température ambiante, c'est-à-dire une pression de vapeur d'environ 0. L'épaisseur du revêtement métallique déposé dépend dans une certaine mesure de la tension de vapeur du métal utilisé pour le soufflage de la microsphère, des dimensions de la microsphère et de la température du verre fondu.

On peut ajouter de petites quantités de vapeurs métalliques, par exemple de métaux alcalins, qui agissent comme matières absorbantes, au gaz de soufflage constitué par une



vapeur métallique. Les matières absorbantes réagissent avec les gaz émis par la pellicule de verre fondu pendant la formation des microsphères et maintiennent le vide présent à l'intérieur.

Les gaz de soufflage à vapeur métallique tels que le zinc, l'antimoine, le baryum, le cadmium, le césium, le bismuth, le sélénium, le lithium, le magnésium et le potassium, peuvent être utilisés. On préfère cependant le zinc et le sélénium et on préfère en particulier le zinc.

On peut avantageusement utiliser un gaz de soufflage auxiliaire, par exemple un gaz de soufflage inerte en combinaison avec un gaz de soufflage constitué par une vapeur métallique pour favoriser le contrôle du refroidissement et de la solidification de la microsphère creuse en verre fondu. Le gaz de soufflage auxiliaire remplit ce but en maintenant la pression partielle du gaz de soufflage auxiliaire dans la microsphère pendant une période de temps suffisante pour permettre la solidification, le durcissement et le renforcement de la microsphère de verre fondu pendant que la vapeur métallique est condensée et que la pression de la vapeur métallique est sensiblement réduite. C'est-à-dire que la chute de pression du gaz de soufflage est ralentie et un vide légèrement plus bas est réalisé dans la microsphère.

On peut utiliser un gaz de soufflage contenant des particules métalliques dispersées pour obtenir dans la microsphère un dépôt d'un revêtement métallique mince sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère creuse en verre. L'épaisseur du revêtement métallique déposé détermine le caractère de transparence ou de réflexion de la lumière visible du revêtement métallique.

Le métal utilisé pour revêtir la surface intérieure de la paroi des microsphères creuses en verre est choisi de manière

des composés organo-métalliques qui sont des gaz aux températures de soufflage. Parmi les composés organo-métalliques disponibles, on préfère les composés organiques carbonylés. Comme composés organo-métalliques carbonylés appropriés on peut mentionner les composés carbonylés du nickel et du fer.

Les composés organo-métalliques peuvent être des composés par chauffage immédiatement avant le soufflage des microsphères de manière à obtenir des particules métalliques finement dispersées et un gaz de décomposition. Le gaz de décomposition, s'il est présent, peut être utilisé pour favoriser le soufflage des microsphères. Les particules métalliques dispersées provenant de la décomposition du composé organo-métallique comme ci-dessus, se déposent pour former la couche métallique mince. En variante, la microsphère peut être soumise après sa formation et lorsqu'elle contient le composé organo-métallique gazeux, à l'action d'un moyen de "décharge électrique" qui décompose le composé organo-métallique de manière à former les particules métalliques finement dispersées et le gaz de décomposition.

L'épaisseur de la couche métallique déposée dépend en premier lieu de la pression partielle du gaz de soufflage à composé organométallique gazeux et du diamètre intérieur de la microsphère.

On peut utiliser un gaz de soufflage auxiliaire pour diluer le gaz de soufflage à composé organométallique gazeux afin de contrôler l'épaisseur de la couche métallique déposée. On peut également utiliser comme gaz de soufflage auxiliaire un gaz qui agit comme catalyseur pour la décomposition du composé organo-métallique ou comme agent de durcissement pour les compositions de verre. L'addition du catalyseur ou de l'agent de durcissement au gaz de soufflage empêche le contact du

catalyseur avec le composé organo-métallique ou de l'agent de durcissement avec la composition de verre jusqu'à un moment immédiatement antérieur à la formation de la microsphère.

Le fluide d'entraînement peut être un gaz à une température élevée ou basse et peut être choisi de manière à réagir avec la composition de verre ou peut être inerte par rapport à celle-ci. Le fluide d'entraînement, par exemple un fluide d'entraînement inerte peut être un gaz à température élevée. Comme fluides d'entraînement appropriés, on peut mentionner l'azote, l'air, la vapeur d'eau et l'argon.

Une caractéristique préférée importante de la présente invention réside dans l'utilisation de l'ajutage transversal pour diriger le fluide d'entraînement inerte sur la buse de soufflage coaxiale et autour de celle-ci. Le fluide d'entraînement favorise la formation de la microsphère creuse en verre fondu et permet de détacher celle-ci de la buse de soufflage coaxiale.

Le fluide de refroidissement peut être constitué par un liquide, une dispersion liquide ou un gaz. Comme fluides de refroidissement appropriés on peut mentionner la vapeur d'eau, une fine pulvérisation d'eau, de l'air, de l'azote ou leurs mélanges.

Le fluide de refroidissement inerte peut être de l'éthylène glycol sous forme de vapeur ou de liquide, de la vapeur d'eau, une pulvérisation de fines gouttelettes d'eau ou être constitué par des mélanges de ceux-ci. Les microsphères creuses en verre fondu sont rapidement refroidies, immédiatement après leur formation, de manière à solidifier, à durcir et à renforcer les microsphères en verre avant que la pression interne du gaz ne soit réduite à une valeur si faible qu'il y ait affaissement des microsphères. Le choix d'un fluide de refroidis-

sement spécifique et une température de refroidissement spécifique dépend dans une certaine mesure de la composition de verre dont on a formé la microsphère et du gaz de soufflage ou de la vapeur métallique utilisé pour souffler la microsphère et du métal et de la nature de la pellicule métallique déposée désirée.

Les matières et/ou les compositions filmogènes inorganiques de la présente invention sont chauffées à une température comprise entre environ 1000 et 1700°C et maintenues sous une forme liquide fluide à la température de soufflage désirée pendant l'opération de soufflage. La composition de verre est chauffée à une température comprise entre 1100 et 1525°C, de préférence entre 1250 et 1500°C et plus avantageusement entre 1300 et 1475°C, selon les constituants de la composition. Les compositions de verre contenant du plomb peuvent être chauffées à une température comprise par exemple entre environ 1000 et 1600°C. Les compositions de verre minérales basaltiques peuvent être chauffées à une température comprise par exemple entre environ 1150 et 1700°C.

Les compositions de verre se trouvent à ces températures, c'est-à-dire les températures de soufflage, à l'état fondu, fluide et s'écoulent aisément. Le verre fondu présente une viscosité immédiatement avant l'opération de soufflage comprise entre 1 et 60 Ns/m^2 , de préférence entre 2 et 35 et plus avantageusement entre 3 et 20 Ns/m^2 . Les compositions de verre fondues contenant du plomb ont une viscosité, immédiatement avant l'opération de soufflage comprise par exemple entre 1 et 50 Ns/m^2 . La composition de verre minéral basaltique fondue peut avoir une viscosité, juste avant l'opération de soufflage de par exemple 1,5 à 40 Ns/m^2 .

Lorsqu'on utilise le procédé pour produire des microsphères sans filaments, le verre liquide peut avoir une viscosité juste avant l'opération de soufflage comprise entre 1 et 20 Ns/m^2 , de préférence entre 2 et 10 Ns/m^2 et plus avantageusement entre 25 et 75 Ns/m^2 .

Lorsqu'on utilise le procédé pour la production de microsphères à filaments, le verre liquide peut avoir une viscosité juste avant l'opération de soufflage comprise entre 5 et 60 Ns/m^2 , de préférence entre 10 et 40 Ns/m^2 et plus avantageusement entre 15 et 30 Ns/m^2 .

Une caractéristique critique de la présente invention consiste en ce que la microsphère peut être effectuée à de faibles viscosités relativement aux viscosités utilisées jusqu'à maintenant dans les procédés de la technique connue dans lesquels on se sert d'agents de soufflage liquides ou solides latents dispersés ou contenus dans les compositions de verre utilisées pour le soufflage des microsphères. Du fait de la possibilité d'utiliser des viscosités comparativement faibles, on est capable suivant la présente invention d'obtenir des microsphères creuses en verre dont les parois ne comportent pas de gaz ou de bulles prisonniers ou dissous. Au moyen des faibles viscosités utilisées suivant l'invention, tous les gaz prisonniers ou dissous diffusent vers l'extérieur et s'échappent de la surface de la pellicule de verre pendant la formation des bulles. Du fait des viscosités élevées dont l'utilisation était nécessaire dans les procédés de la technique connue, tous les gaz dissous étaient retenus prisonniers dans les parois des microsphères en verre lors de leur formation.

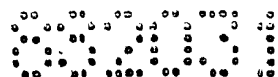
Le verre présente pendant l'opération de soufflage une tension superficielle comprise entre 0,15 et 0,40 N/m de

préférence entre 0,20 et 0,35 N/m et plus avantageusement entre 0,250 et 0,325 N/m.

Le verre fondu ou liquide amené dans la buse de soufflage coaxiale peut se trouver approximativement à la pression ambiante ou peut être à une pression élevée. L'alimentation en verre fondu ou liquide peut être à une pression comprise entre $0,07 \times 10^5$ et 1400×10^5 Pa au-dessus de la pression atmosphérique, habituellement entre $0,20 \times 10^5$ et 700×10^5 Pa et plus fréquemment entre $0,35 \times 10^5$ et 350×10^5 Pa. L'alimentation en verre fondu lorsqu'elle est utilisée pour des applications de basse pression peut se trouver à une pression comprise entre $0,07 \times 10^5$ et 70×10^5 Pa au-dessus de la pression atmosphérique, de préférence entre $0,20 \times 10^5$ et 35×10^5 Pa et plus avantageusement entre $0,35 \times 10^5$ et 7×10^5 Pa.

Lorsqu'on utilise le procédé pour produire des microsphères destinées à être utilisées comme matériaux d'isolation et dans des systèmes d'isolation, pour l'application dans des systèmes de mousse syntactique et comme charges en général, le verre liquide amené dans la buse de soufflage coaxiale peut aussi se trouver à une pression comprise entre $0,07 \times 10^5$ et 70×10^5 Pa au-dessus de la pression atmosphérique, de préférence entre $0,05 \times 10^5$ et 7×10^5 Pa et plus avantageusement entre $0,35 \times 10^5$ et $3,5 \times 10^5$ Pa.

Le verre fondu est amené de manière continue dans la buse de soufflage coaxiale pendant l'opération de soufflage pour empêcher que la pellicule liquide de verre fondu en forme de cylindre allongé ne se rompt et ne se détache prématurément lors de sa formation par le gaz de soufflage.



Le gaz de soufflage, un gaz inerte, un gaz de soufflage constitué par une matière gazeuse ou une vapeur métallique se trouvent approximativement à la même température que le verre fondu subissant le soufflage. La température du gaz de soufflage peut cependant être supérieure à celle du verre fondu pour favoriser le maintien de la fluidité de la microsphère creuse en verre fondu pendant l'opération de soufflage ou peut se trouver à une température inférieure à celle du verre fondu pour favoriser la solidification et le durcissement de la microsphère creuse en verre fondu lors de sa formation. La pression du gaz de soufflage est suffisante pour le soufflage de la microsphère et sera légèrement supérieure à la pression du verre fondu à l'orifice 7a de la buse extérieure 7. La pression du gaz de soufflage dépend également de la pression ambiante à l'extérieur de la buse de soufflage et sera légèrement supérieure à cette pression ambiante.

Les températures des gaz de soufflage dépendent du gaz de soufflage utilisé et du rapport viscosité-température-cisaillement des latériaux vitreux utilisés pour produire les microsphères.

La température du gaz de soufflage constitué par de la vapeur métallique sera suffisante pour vaporiser le métal et sera environ la même que celle du verre fondu subissant le soufflage. Cependant la température du gaz de soufflage constitué par la vapeur métallique peut être supérieure à celle du verre fondu pour favoriser le maintien de la fluidité des microsphères creuses en verre fondu pendant l'opération de soufflage ou peut être inférieure à celle du verre fondu pour favoriser la solidification ou le durcissement de la microsphère creuse en verre fondu lors de sa formation. La pression du gaz de soufflage

constituée par la vapeur métallique est suffisante pour le soufflage ou le gonflage de la microsphère et sera légèrement supérieure à la pression du verre fondu à l'orifice 7a de la buse extérieure 7. La pression du gaz de soufflage constitué par la vapeur métallique dépend également de la pression ambiante à l'extérieur de la buse de soufflage et sera légèrement supérieure à la pression ambiante. La pression du gaz de soufflage ou du gaz de soufflage constitué par une matière gazeuse, y compris le gaz de soufflage constitué par une vapeur métallique est suffisante pour souffler ou gonfler la microsphère et sera légèrement supérieure à la pression du verre liquide à l'orifice 7a de la buse extérieure 7. Suivant la matière gazeuse devant être enfermée dans les microsphères creuses en verre, le gaz de soufflage ou la matière gazeuse peut se trouver à une pression comprise entre $0,07 \times 10^5$ et 144×10^5 Pa au-dessus de la pression atmosphérique, habituellement entre $0,2 \times 10^5$ et 700×10^5 Pa et plus fréquemment entre $0,35 \times 10^5$ et 350×10^5 Pa.

Le gaz de soufflage ou un gaz de soufflage constitué par une matière gazeuse peut aussi être à une pression comprise entre $0,07 \times 10^5$ et 70×10^5 Pa au-dessus de la pression atmosphérique, de préférence entre $0,2 \times 10^5$ et 35×10^5 Pa et plus avantageusement entre $0,35 \times 10^5$ et 7×10^5 Pa.

Lorsqu'on utilise le procédé pour produire des microsphères devant être utilisées comme matériaux d'isolation et dans des systèmes d'isolation, pour l'application dans des systèmes de mousse syntactique et comme charges en général, le gaz de soufflage ou un gaz de soufflage formé par une matière gazeuse peut se trouver à une pression comprise entre $0,7 \times 10^5$ et 70×10^5 Pa au-dessus de la pression atmosphérique, de préférence entre $0,2 \times 10^5$ et 7×10^5 Pa et plus avantageusement entre

$0,35 \times 10^5$ et $3,5 \times 10^5$ Pa.

La pression du gaz de soufflage contenant les particules métalliques dispersées seules et/ou en combinaison avec le gaz de soufflage principal est suffisante pour le soufflage des microsphères et la pression du gaz combinée sera légèrement supérieure à la pression du verre liquide à l'orifice 7a de la buse extérieure 7. La pression du mélange combiné des gaz de soufflage dépend également de la pression ambiante à l'extérieur de la buse de soufflage et sera légèrement supérieure à cette pression ambiante.

La pression ambiante à l'extérieur de la buse de soufflage peut être environ la pression atmosphérique ou peut être inférieure ou supérieure à la pression atmosphérique. Lorsqu'on désire avoir une pression relativement élevée pour le gaz contenu dans la microsphère ou lorsqu'on désire déposer un revêtement relativement épais de métal dans la microsphère à vide, la pression ambiante à l'extérieur de la buse de soufflage est maintenue à une valeur supérieure à la pression atmosphérique. La pression ambiante à l'extérieur de la buse de soufflage sera en tout cas telle qu'elle équilibre sensiblement la pression du gaz de soufflage, mais aura une valeur légèrement inférieure.

Le fluide d'entraînement inerte de l'ajutage transversal qui est dirigé sur la buse de soufflage coaxiale et autour de celle-ci pour favoriser la formation et détacher la microsphère creuse en verre fondu de la buse de soufflage coaxiale peut se trouver approximativement à la température du verre fondu subissant le soufflage. Le fluide d'entraînement peut cependant être à une température supérieure à celle du verre fondu pour favoriser le maintien de la fluidité de la microsphère creuse en verre fondu pendant l'opération de soufflage ou peut être à une température inférieure à celle du verre fondu pour

favoriser la stabilisation de la pellicule formée et la solidification et le durcissement de la microsphère creuse en verre fondu lors de sa formation.

Le fluide d'entraînement de l'ajutage transversal qui est dirigé au-dessus et autour de la buse de soufflage coaxiale pour favoriser la formation de la microsphère creuse en verre liquide et pour la détacher de la buse de soufflage coaxiale peut avoir une vitesse linéaire dans la région de la formation de la microsphère comprise entre 0,3 et 40 m/seconde, habituellement entre 1,5 et 24 m/seconde et plus fréquemment entre 3 et 18 m/seconde.

Lorsqu'on utilise le procédé pour produire des microsphères sans filaments, la vitesse linéaire du fluide de l'ajutage transversal dans la région de la formation de la microsphère peut être comprise entre 9 et 40 m/seconde, de préférence entre 12 et 30 m/seconde et plus avantageusement entre 15 et 24 m/seconde.

Lorsqu'on utilise le procédé pour produire des microsphère à filaments, la vitesse linéaire du fluide de l'ajutage transversal dans la région de la formation des microsphères peut être comprise entre 0,3 et 15 m/seconde, de préférence entre 1,5 et 12 m/seconde et plus avantageusement entre 3 et 9 m/seconde.

En outre, on a constaté (figures 2 à 4) que lorsque le fluide d'entraînement de l'ajutage transversal est pulsé à raison de 2 à 1500 impulsions/seconde, de préférence de 50 à 1000 impulsions par seconde et plus avantageusement de 100 à 500 impulsions/seconde, cela favorise le réglage du diamètre des microsphères et la longueur de la portion de filament des microsphères à filaments et permet de détacher les microsphères de la buse de soufflage coaxiale.

La distance entre les microsphères à filaments dépend dans une certaine mesure de la viscosité du verre et de la vitesse linéaire du fluide d'entraînement de l'ajutage transversal.

Le fluide d'entraînement peut être à la même température que le verre liquide soufflé. Le fluide d'entraînement peut être cependant à une température supérieure à celle du verre liquide pour favoriser le maintien de la fluidité de la microsphère creuse en verre liquide pendant l'opération de soufflage ou peut être à une température inférieure à celle du verre liquide pour favoriser la stabilisation de la pellicule qui se forme et la solidification et le durcissement de la microsphère creuse en verre liquide lors de sa formation.

Le fluide de refroidissement se trouve à une température telle qu'il refroidit rapidement la microsphère creuse en verre fondu de manière à solidifier, durcir et renforcer le verre fondu avant la diminution de la pression du gaz intérieur ou de la vapeur métallique à une valeur à laquelle la microsphère en verre s'affaîsserait. Le fluide de refroidissement peut être à une température comprise entre -20 et $+90^{\circ}\text{C}$, de préférence entre 5 et 90°C et plus avantageusement entre 10 et 40°C , cette température dépendant dans une certaine mesure de la composition du verre.

Le fluide de refroidissement refroidit très rapidement la surface extérieure du verre fondu de la microsphère avec laquelle il est en contact direct et refroidit plus lentement le gaz de soufflage ou la vapeur métallique à l'intérieur de la microsphère en raison de la faible conductibilité thermique du gaz ou de la vapeur. Ce processus de refroidissement donne suffisamment de temps pour permettre le renforcement des parois en verre des microsphères avant que le gaz ne soit refroidi ou que la

vapeur métallique ne soit refroidie et condensée et qu'un vide élevé ne soit formé dans la microsphère en verre. Le refroidissement et le dépôt de la vapeur métallique sur la surface intérieure métallique de la paroi des microsphères peuvent être réglées de manière à rendre optimale la grosseur des cristaux du métal déposé de façon que des cristaux suffisamment grands soient obtenus pour que la pellicule métallique déposée soit discontinue. Les discontinuités dans la pellicule métallique réduisent la conductibilité thermique de cette pellicule métallique tout en retenant simultanément l'aptitude des pellicules métalliques à réfléchir la chaleur rayonnée.

La durée écoulée du début du soufflage des microsphères en verre au refroidissement et au durcissement de ces microsphères peut être comprise entre 0,0001 et 1,0 seconde, de préférence entre 0,0010 et 0,50 seconde et plus avantageusement entre 0,010 et 0,10 seconde.

Le mode de réalisation à microsphères à filaments de l'invention constitue un moyen grâce auquel les microsphères peuvent être maintenues en suspension et peuvent durcir et se renforcer sans être mises en contact avec une surface quelconque. Les microsphères à filaments sont simplement tirées sur une couverture ou un tambour et sont suspendus entre la buse de soufflage et la couverture ou le tambour pendant une période de temps suffisante pour permettre leur durcissement et leur renforcement.

En référence aux figures 1 et 2,

l'enceinte 1 en matériau réfractaire est construite pour maintenir le verre fondu aux températures de fonctionnement désirées. Le verre fondu 2 est amené dans la buse de soufflage coaxiale 5. La buse de soufflage coaxiale 5 consiste en une buse intérieure 6 ayant un diamètre extérieur compris entre 8 et 0,25 mm, de préférence entre 5,0 et 0,40 mm et plus avantageusement entre 2,5 et 0,50 mm, et

en une buse extérieure 7 ayant un diamètre intérieur compris entre 10,5 et 0,50 mm, de préférence entre 6,6 et 0,65 mm et plus avantageusement entre 3,3 et 0,75 mm. La buse intérieure 6 et la buse extérieure 7 forment un espace annulaire 8 qui constitue un passage pour l'écoulement à travers lequel le verre fondu 2 est extrudé. La distance entre la buse intérieure 6 et la buse extérieure 7 peut être comprise entre 1,3 et 0,10 mm, de préférence entre 0,75 et 0,13 mm et plus avantageusement entre 0,40 et 0,20 mm.

L'orifice 6a de la buse intérieure 6 se termine à une faible distance au-dessus du plan de l'orifice 7a de la buse extérieure 7. L'orifice 7a peut être au-dessus de l'orifice 6a à une distance comprise entre 0,025 et 3,2 mm, de préférence entre 0,050 et 1,3 mm et plus avantageusement entre 0,075 et 0,65 mm. Le verre fondu 2 s'écoule vers le bas et est extrudé à travers l'espace annulaire 8 et remplit la zone entre l'orifice 6a et 7a. Les forces de tension superficielle dans le verre fondu 2 forment une mince pellicule 9 de verre fondu en travers des orifices 6a et 7a qui présentent environ la même épaisseur ou une épaisseur inférieure à celle qui correspond à l'espacement de l'orifice 6a au-dessus de l'orifice 7a. Les orifices 6a et 7a peuvent être réalisés en acier inoxydable, en alliages de platine, en verre ou alumine soudée. On préfère cependant l'acier inoxydable. Les forces de tension superficielle dans le verre liquide 2 forment une mince pellicule 9 de verre liquide en travers des orifices 6a et 7a qui présentent environ la même épaisseur ou une épaisseur inférieure à celle qui correspond à l'espacement de l'orifice 6a au-dessus de l'orifice 7a. La pellicule de verre fondu 9 peut avoir une épaisseur comprise entre 25 et 3175 microns, de préférence entre 50 et 1270 microns et plus avantageusement entre 76 et 635 microns.

La buse de soufflage de la figure 2 peut être utilisée pour le soufflage de verre fondu à des viscosités relativement

l'ajutage transversal 13 se trouve à une distance de 0,5 à 14 fois, de préférence de une à 10 fois et plus avantageusement de 1,5 à 8 fois et encore plus avantageusement de 1,5 à 4 fois le diamètre extérieur de la buse de soufflage coaxiale 5 par rapport au point d'intersection de l'axe de l'ajutage transversal 13 et de l'axe de la buse de soufflage coaxiale 5. L'axe de l'ajutage transversal 13 forme un angle compris entre 15 et 85°, de préférence entre 25 et 75° et plus avantageusement entre 35 et 55° avec l'axe de la buse de soufflage coaxiale 5. L'orifice 13a peut être de forme circulaire et avoir un diamètre intérieur compris entre 8 et 0,25 mm, de préférence entre 5 et 0,40 mm et plus avantageusement entre 2,5 et 0,50 mm.

La ligne prolongeant l'axe de l'ajutage transversal 13 coupe l'axe de la buse de soufflage coaxiale 5 en un point qui est au-dessus de l'orifice 7a de la buse extérieure 7 d'une valeur de 0,5 à 4 fois, de préférence de 1,0 à 3,5 fois et plus avantageusement de 2 à 3 fois le diamètre extérieur de la buse de soufflage coaxiale 5. Le fluide d'entraînement de l'ajutage transversal agit sur le cylindre allongé 12 pour le rabattre, le resserrer et le fermer et le détacher de l'orifice 7a de la buse extérieure 7 afin de permettre la chute libre de ce cylindre, c'est-à-dire son éloignement de la buse extérieure 7 grâce à l'action du fluide d'entraînement.

Le fluide d'entraînement de l'ajutage transversal lorsqu'il passe au-dessus et autour du fluide de la buse de soufflage induit de manière dynamique un champ de pression pulsatoire ou fluctuant périodique au côté opposé à la buse de soufflage dans le sillage ou l'ombre de la buse de soufflage coaxiale. Un champ de pression pulsatoire ou fluctuant périodique similaire peut être produit par un champ de pression sonique

pulsatoire dirigé sur la buse de soufflage coaxiale. Le fluide d'entraînement favorise la formation de la microsphère creuse en verre et permet de la détacher de la buse de soufflage coaxiale. L'utilisation de l'ajutage transversal et du fluide d'entraînement de la manière décrite évite également le mouillage de la surface extérieure de la paroi de la buse de soufflage coaxiale 5 par le verre fondu subissant le soufflage. Le mouillage de la paroi extérieure interrompt et gêne le soufflage des microsphères.

Les buses de refroidissement 18 sont disposées au-dessous et sur les deux côtés de la buse de soufflage coaxiale 5 et se trouvent à une distance suffisante pour permettre la chute des microsphères 17 entre les buses de refroidissement 18. Le diamètre intérieur de l'orifice de la buse de refroidissement 18a peut être compris entre 2,5 et 20 mm, de préférence entre 5 et 15 mm et plus avantageusement entre 7 et 13 mm. Les buses de refroidissement 18 dirigent un fluide de refroidissement 19 sur les microsphères 17 et verre fondu et en contact avec celles-ci à une vitesse de 0,5 à 4,5 m/seconde, de préférence de 1 à 3 m/seconde et plus avantageusement de 1 à 2,5 m/seconde de manière à refroidir et à solidifier rapidement le verre fondu et à former une microsphère creuse en verre, lisse et dure.

La figure 3 représente un mode de réalisation préféré de l'invention. On a constaté que lors du soufflage des compositions de verre fondu à des viscosités élevées, il était avantageux d'obtenir par extrusion une pellicule liquide très mince de verre fondu pour le soufflage de manière à obtenir une pellicule liquide 12 ayant la forme d'un cylindre allongé, immédiatement antérieurement au soufflage du verre fondu. La pellicule liquide 9' mince de verre fondu est obtenue en réalisant la partie

inférieure de la buse coaxiale extérieure 7 en forme de fuseau vers le bas en 21. La partie 21 en forme de fuseau et la surface intérieure 22 de sa paroi peuvent former un angle compris entre 15 et 75°, de préférence entre 30 et 60° et plus avantageusement d'environ 45° avec l'axe de la buse de soufflage coaxiale 5. Le diamètre de l'orifice 7a peut être de 0,10 à 1,5 fois, de préférence 0,20 à 1,1 fois et plus avantageusement 0,25 à 0,8 fois le diamètre intérieur de l'orifice 6a de la buse intérieure 6.

On peut faire varier l'épaisseur de la pellicule liquide 9' de verre fondu en réglant la distance de l'orifice 6a de la buse intérieure 6 au-dessus de l'orifice 7a de la buse extérieure 7 de manière telle que la distance entre le bord périphérique de l'orifice 6a et la surface de la paroi 22 de la buse tronconique 21 puisse varier. En réglant la distance entre le bord périphérique de l'orifice 6a et la surface intérieure de la paroi 22 de la buse tronconique de manière à former un très petit intervalle et en réglant la pression appliquée au verre fondu 2 amené à travers l'espace annulaire 8, le verre fondu 2 peut être extrudé à travers l'espace très étroit de manière à former une pellicule liquide 9' relativement mince de verre fondu.

L'intervalle ou l'espace correct peut être le mieux déterminé en pressant vers le bas la buse co-axiale intérieure 6 avec une pression suffisante pour bloquer complètement l'écoulement du verre et en soulevant alors très lentement la buse coaxiale intérieure 6 jusqu'à obtention d'un système stable, c'est-à-dire jusqu'à formation des microsphères.

La construction de buses en fuseau représentée dans la figure 3 constitue comme mentionné ci-dessus, le mode de réalisation préféré de l'invention. Ce mode de réalisation peut être utilisé pour le soufflage de compositions de verre à des viscosités

relativement élevées de même que pour le soufflage de compositions de verre à des viscosités relativement basses par rapport au mode de réalisation de la figure 2 du dessin. Le mode de réalisation de la figure 3 de l'invention est particulièrement avantageux pour le soufflage de microsphères à paroi mince pour l'application dans des matériaux isolants ou comme matériaux isolants.

On a constaté lors du soufflage de compositions de verre de viscosité élevée ou basse qu'il était avantageux d'obtenir la pellicule fluide très mince de verre fondu et de continuer pendant l'opération de soufflage à alimenter en verre fondu la pellicule liquide en forme de cylindre allongé au fur et à mesure de sa formation. Lorsqu'on utilise une pression élevée pour extruder le verre fondu à travers l'intervalle très mince, la pression du gaz de soufflage inerte ou de la vapeur métallique est généralement inférieure à la pression de l'alimentation en verre fondu, mais légèrement supérieure à la pression de verre fondu à la buse de soufflage coaxiale.

La configuration en fuseau de la buse de la figure 3 est également particulièrement intéressante pour l'alignement des matériaux supplémentaires lamellaires du verre, à plan orientable. Le passage du matériau vitreux à travers l'intervalle étroit sert à aligner les matériaux d'addition avec les parois des microsphères lors de la formation de ces microsphères.

Les figures 3A et 3B représentent également un mode de réalisation préféré de l'invention dans lequel l'ajutage transversal 13 est aplati de manière à obtenir une forme généralement rectangulaire ou ovale. L'orifice 13a peut aussi être aplati de manière à obtenir une forme généralement ovale ou rectangulaire. La largeur de l'orifice peut être comprise entre 24 et 0,75 mm, de préférence entre 15 et 1,1 mm et plus avantageusement entre 0,075 et 1,5 mm. La hauteur de l'orifice peut être

12

comprise entre 8 et 0,25 mm, de préférence entre 5 et 0,40 mm et plus avantageusement entre 2,5 et 0,5 mm.

La figure 3c représente un mode de réalisation de la présente invention dans lequel on utilise un matériau ou une composition vitreuse de viscosité élevée pour le soufflage de microsphères creuses à filaments en verre. On représente la formation des microsphères de diamètre uniforme séparées par un espace environ identique. Les nombres dans cette figure désignent les mêmes parties que celles décrites avec référence aux figures 1, 2, 3, 3a et 3b.

La figure 4 représente un autre mode de réalisation de l'invention pour lequel on a constaté que lors du soufflage du verre fondu pour former la pellicule liquide 12 sous forme d'un cylindre allongé, il était avantageux d'augmenter le diamètre extérieur de la partie inférieure de la buse de soufflage coaxiale 5. L'un des procédés d'augmentation du diamètre extérieur de la buse de soufflage coaxiale 5 consiste à prévoir la partie inférieure de la buse extérieure 7 avec un élément bulbeux 23 qui confère à la partie inférieure de la buse extérieure 7 une forme sphérique. On a constaté que l'utilisation de l'élément 23 de forme sphérique augmente sensiblement l'amplitude des fluctuations de pression induites dans la région de la formation des microsphères creuses pour une vitesse donnée du fluide d'entraînement (figure 2). Le diamètre de l'élément bulbeux 23 peut être de 1,25 à 4 fois, de préférence de 1,5 à 3 fois et plus avantageusement de 1,75 à 2,75 fois la valeur du diamètre extérieur de la buse de soufflage coaxiale 5. Lorsqu'on utilise un élément bulbeux 23, l'ajutage transversal 13 est disposé de telle manière que l'axe de l'ajutage transversal 13 passera par le centre de l'élément bulbeux 23.

La figure 4 représente un autre mode de réalisation encore de l'invention dans lequel une barre batteuse 24 est

utilisée pour faciliter l'élimination de la pellicule liquide 12 sous forme de cylindre allongé de l'orifice 7a de la buse extérieure 7. La barre batteuse 24 est fixée sur une broche non représentée qu'on fait tourner de manière telle que la barre batteuse 24 soit amenée à porter contre la partie étroite 16 du cylindre allongé 12. La barre batteuse 24 est réglée de manière à pivoter environ à la même cadence que celle de la formation des microsphères creuses et cette rotation peut être comprise entre 2 et 1500, de préférence entre 10 et 800 et plus avantageusement entre 20 et 400 tours par seconde. La barre batteuse 24 peut ainsi être utilisés pour faciliter la fermeture du cylindre 12 à son extrémité intérieure étroite 16 et pour détacher le cylindre 12 de l'orifice 7a de la buse extérieure 7.

La figure 8 représente sous forme de courbe la relation entre l'épaisseur de la couche de zinc métallique déposée, la pression du gaz de soufflage constitué par de la vapeur métallique de zinc et le diamètre intérieur des microsphères. Pour des raisons de simplicité, les diamètres intérieur et extérieur des microsphères sont considérés comme étant environ égaux. Le tableau suivant indique, pour des gammes spécifiques de dimensions de microsphères, la pression du gaz de soufflage constitué par une vapeur métallique requise pour obtenir certaines épaisseurs de métal déposé.

Epaisseur de la couche métallique déposée	Diamètre des microsphères (microns)	Pression du gaz de soufflage constitué par une vapeur métallique (Pa) au-dessus de la pression atmosphérique
25 à 100 Å	600 - 1000	$0,07 \times 10^5$
100 à 275 Å	1000 - 2600	$0,07 \times 10^5$
275 à 600 Å	1250 - 2750	$1,1 \times 10^5$
600 à 1000 Å	1250 - 2250	$3,1 \times 10^5$

Les microsphères creuses produites conformément à la présente invention peuvent être obtenues à partir d'une grande variété de matériaux et de compositions filmogènes inorganiques, en particulier de compositions de verre.

Les microsphères creuses produites conformément à la présente invention peuvent être obtenues à partir de compositions filmogènes inorganiques appropriées. Les compositions sont de préférence résistantes aux températures élevées et aux agents chimiques résistantes à la corrosion et aux alcalis et résistantes aux conditions atmosphériques comme le requiert chaque cas.

Les compositions qui peuvent être utilisées sont celles qui présentent les viscosités nécessaires comme mentionné ci-dessus, lorsqu'elles subissent le soufflage pour la formation de pellicules stables et qui présentent une modification rapide de l'état fondu ou liquide à l'état solide ou dur avec une modification de température relativement limitée, c'est-à-dire qu'il y a passage de l'état liquide à l'état solide à l'intérieur d'un domaine de températures définies relativement étroit.

Les microsphères creuses en verre produites conformément à la présente invention sont de préférence obtenues à partir d'une composition de verre de conductibilité thermique relativement faible, elles ont un diamètre et une épaisseur de paroi sensiblement uniformes, présentent une surface lisse, dure et limpide et sont résistantes vis-à-vis des attaques chimiques, des températures élevées et des intempéries. Les microsphères creuses en verre ont un diamètre et des épaisseurs de paroi sensiblement uniformes et suivant leur composition et les conditions de soufflage sont transparentes à la lumière, translucides ou opaques, molles ou dures et de surface lisse ou rugueuse. Les parois des microsphères ne comportent pas ou ne comportent pratiquement pas de trous, de parties de parois relativement minces, d'extrémités de scellage,

de bulles de gaz retenues ou de quantités de gaz dissous suffisantes pour former des bulles. Les microsphères ne comportent pas non plus de matières gazeuses de soufflage ou de gaz de soufflage à solides ou liquides latents. Les compositions de verre préférées sont celles qui sont résistantes vis-à-vis des attaques chimiques, des températures élevées, des conditions atmosphériques et de la diffusion des gaz vers l'intérieur et/ou vers l'extérieur des microsphères. Lorsque les gaz de soufflage peuvent se décomposer à des températures élevées, on peut utiliser des compositions de verre qui sont liquides au-dessous des températures de décomposition des gaz.

Les microsphères sont sensiblement plus résistantes que les microsphères produites jusqu'à maintenant du fait que les parois ne comportent pratiquement pas de trous, de parties minces, de bulles de gaz retenues et/ou de quantités de gaz dissous suffisantes pour former des bulles retenues. L'absence d'une extrémité de scellage rend également les microsphères plus résistantes.

Les microsphères peuvent être rechauffées après leur formation pour ramollir le verre et les agrandir et/ou pour améliorer l'état lisse des surfaces de microsphères. Par rechauffage, la pression interne du gaz augmentera et provoquera une augmentation de la grosseur des microsphères. Après rechauffage pour obtenir la grosseur désirée, par exemple dans une tour de chauffage, les microsphères sont rapidement refroidies pour conserver l'accroissement des dimensions.

Ce mode opératoire peut dans certains cas également être utilisé pour rendre optimale la dimension des cristaux métalliques de la couche métallique déposée. En réglant soigneusement la croissance des cristaux pour produire des discontinuités dans la couche métallique ou la pellicule métallique déposée,

les propriétés de conductibilité thermique de la couche métallique sont réduites, tandis que les propriétés de réflexion de la chaleur rayonnée de la couche métallique ne sont pas influencées négativement.

Les microsphères en verre peuvent être produites avec divers diamètres et épaisseurs de parois suivant l'utilisation finale désirée des microsphères. Les microsphères peuvent avoir un diamètre extérieur compris entre 200 et 10 000 microns, de préférence entre 500 et 6000 microns et plus avantageusement entre 1000 et 4000 microns. Les microsphères peuvent présenter une épaisseur de paroi comprise entre 0,1 et 1000 microns, de préférence entre 0,5 et 400 microns et plus avantageusement entre 1 et 100 microns.

Les microsphères peuvent contenir un gaz inerte à une pression supérieure à la pression atmosphérique, environ à la pression ambiante ou peuvent comporter un vide partiel dans le volume allongé. Le vide partiel peut être obtenu en utilisant un gaz de soufflage qui se condense partiellement ou complètement dans la microsphère.

Les microsphères peuvent comporter un vide élevé dans leur intérieur lorsqu'on utilise une vapeur métallique comme gaz de soufflage et que la vapeur métallique est refroidie, condensée et se dépose sous forme d'un revêtement métallique mince sur la surface interne de la paroi de la microsphère creuse. La pression dans la microsphère sera égale à la tension de vapeur du métal déposé à la température ambiante.

L'épaisseur du revêtement métallique mince déposé sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère dépend de la vapeur métallique utilisée pour le soufflage ou le gonflage de la microsphère, de la pression de la vapeur métallique et de la grosseur de la microsphère. L'épaisseur du revêtement métallique

mince peut être comprise entre 25 et 1000 Å, de préférence entre 50 et 600 Å et plus avantageusement entre 100 et 400 Å.

Lorsqu'on désire spécifiquement que le revêtement métallique déposé soit transparent, par exemple à la lumière solaire, le revêtement doit avoir une épaisseur inférieure à 100 Å et de préférence inférieure à 80 Å. Les microsphères revêtues d'une couche métallique transparente peuvent présenter un revêtement d'une épaisseur comprise entre 25 et 95 Å et de préférence entre 50 et 80 Å.

Lorsqu'on désire spécifiquement que le revêtement métallique déposé soit réfléchissant, par exemple de la lumière solaire, le revêtement doit avoir une épaisseur supérieure à 100 Å et de préférence supérieure à 150 Å. Les microsphères revêtues de métal réfléchissant peuvent comporter un revêtement métallique déposé d'une épaisseur comprise entre 105 et 600 Å et de préférence entre 150 et 400 Å et plus avantageusement entre 150 et 250 Å.

Le diamètre et l'épaisseur de paroi des microsphères creuses influencent naturellement la densité apparente moyenne des microsphères. Les microsphères en verre et les microsphères en verre à vide préparées conformément à l'invention auront un poids spécifique apparent moyen compris entre 16 et 240 kg/m³, de préférence entre 24 et 190 kg/m³ et plus avantageusement entre 32 et 140 kg/m³. Pour l'utilisation dans un mode de réalisation préféré pour la production de matériaux d'isolation de faible densité, les microsphères creuses en verre peuvent avoir un poids spécifique apparent moyen jusqu'à 8 à 24 kg/m³, par exemple de 16 kg/m³.

Lorsque les microsphères sont formées de manière qu'elles soient reliées par des filaments fins continus en verre, c'est-à-dire lorsqu'elles sont réalisées sous forme de microsphères à filaments, la longueur des filaments de liaison peut être

comprise entre 1 et 40, habituellement entre 2 et 20 et plus fréquemment entre 3 et 15 fois le diamètre des microsphères. Le diamètre, c'est-à-dire l'épaisseur des filaments de liaison peut représenter entre 1/5000 et 1/10, habituellement entre 1/2500 et 1/20 et plus fréquemment entre 1/1000 et 1/30 du diamètre des microsphères.

Les microsphères peuvent contenir un gaz à une pression supérieure à la pression atmosphérique, environ à la pression ambiante ou à une pression réduite, c'est-à-dire qu'il y a un vide élevé.

Lorsque les microsphères sont utilisées comme matériaux isolants et dans des systèmes d'isolation ou dans des systèmes de mousse syntactique ou comme charges en général, ces microsphères peuvent avoir un diamètre extérieur compris entre 200 et 5000 microns, de préférence entre 500 et 3000 microns et plus avantageusement entre 750 et 2000 microns. Les microsphères peuvent présenter une épaisseur de paroi comprise entre 0,1 et 500 microns, de préférence entre 0,5 et 200 microns et plus avantageusement entre 1 et 50 microns. Les microsphères peuvent avoir un poids spécifique apparent moyen compris entre 5 et 240 kg/m³, de préférence entre 8 et 160 kg/m³ et plus avantageusement entre 12 et 80 kg/m³. Lorsqu'on les utilise comme matériaux isolants, les microsphères peuvent comporter un vide élevé dans leur intérieur. Lorsqu'on les utilise comme charges, les microsphères peuvent comporter une pression gazeuse dans leur intérieur comprises entre 0,3 x 10⁵ et 7 x 10⁵ Pa, de préférence entre 0,3 x 10⁵ et 5 x 10⁵ Pa et plus avantageusement entre 0,3 x 10⁵ et 0,8 x 10⁵ Pa.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le rapport du diamètre à l'épaisseur de paroi des microsphères est choisi de manière telle que les microsphères soient flexibles, c'est-à-dire puissent être déformés sous pression sans rupture.

Les microsphères peuvent contenir une couche métallique mince déposée sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère, lorsque le gaz de soufflage contient des particules métalliques dispersées. L'épaisseur du revêtement métallique mince déposé sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère dépend de la quantité et de la dimension des particules métalliques dispersées ou de la pression partielle du gaz de soufflage formé par un composé organo-métallique qu'on utilise, ainsi que du diamètre de la microsphère. L'épaisseur du revêtement métallique mince peut être comprise entre 25 et 10 000 Å, de préférence entre 50 et 5000 Å et plus avantageusement entre 100 et 1000 Å.

Lorsqu'on désire que le revêtement métallique déposé soit transparent à la lumière, le revêtement doit avoir une épaisseur inférieure à 100 Å et de préférence inférieure à 80 Å. Les microsphères revêtues d'une couche métallique transparente peuvent présenter une épaisseur de couche métallique déposée comprise entre 25 et 95 Å et de préférence entre 50 et 80 Å. Les microsphères bien que transparentes à la lumière visible réfléchissent notablement les rayonnements infrarouges.

Lorsqu'on désire que le revêtement métallique déposé réfléchisse la lumière, ce revêtement peut présenter une épaisseur supérieure à 100 Å et de préférence supérieure à 150 Å. Les microsphères à revêtement réfléchissant peuvent comporter un revêtement métallique déposé d'une épaisseur comprise entre 105 et 600 Å, de préférence entre 150 et 400 Å et plus avantageusement entre 150 et 250 Å.

Une caractéristique particulière et avantageuse de la présente invention consiste en ce que l'épaisseur de la couche de vapeur métallique déposée peut être choisie de manière telle que la conductibilité thermique du métal formant la couche

métallique sera environ 1/4 de celle du métal ordinaire en vrac. Cette réduction notable de la conductibilité thermique de la couche de vapeur métallique déposée est cependant influencée dans une certaine mesure par la manière dont la couche métallique est déposée.

L'effet de réduction de la conductibilité thermique peut être obtenu pour une épaisseur du métal déposé comprise entre 25 Å et 250 Å, de préférence entre 250 Å et 200 Å et plus avantageusement entre 75 Å et 150 Å.

La conductibilité thermique de la couche métallique peut être réduite davantage en réglant la température de dépôt de la couche métallique d'une manière telle que la croissance des cristaux métallique produit des discontinuités dans la pellicule métallique déposée.

Les caractéristiques de conductibilité thermique des barrières de chaleur produites à partir des microsphères peuvent être augmentées davantage en aplatissant partiellement les microsphères avec obtention d'une forme sphéroïdale aplatie. Les caractéristiques de conductibilité thermique des sphéorides aplatis sont davantage améliorées en mélangeant les sphéorides aplatis avec des filaments de verre. Les filaments de verre sont de préférence obtenus sous forme de microsphères à filaments.

Les microsphères à filaments peuvent à mesure qu'elles sont formées être étirées et placées sur une courroie de convoyeur ou un tambour. Une tension suffisante peut être exercée sur les microsphères à filaments lorsqu'elles sont étirées de manière à obtenir une forme sphéroïdale aplatie. Les microsphères à filaments sont maintenues sous cette forme pendant une période de temps suffisante pour durcir. Après durcissement des sphéorides aplatis à filaments, on peut les placer dans un lit, on peut ajouter un adhésif et/ou une mousse et les microsphères à filaments peuvent

être transformées en un panneau façonné par exemple de 10 cm x 20 cm. Le panneau peut présenter une épaisseur comprise entre 0,5 et 7,5 cm, par exemple de 1,25, 2,5, 3,75 ou 5 cm.

Les microsphères creuses en verre de la présente invention peuvent être utilisées pour obtenir des systèmes ayant des caractéristiques d'isolation supérieures. Lorsqu'on utilise uniquement des microsphères creuses contenant un gaz inerte de faible conductibilité, on peut réaliser des systèmes dans lesquels la conductibilité thermique peut aller jusqu'à 0,013 watt /m°C et peut par exemple être comprise entre 0,05 watt /m°C et 0,013 watt /m°C.

Lorsqu'on utilise uniquement des microsphères creuses en verre comportant un gaz de faible conductibilité et à faible pouvoir émissif, un revêtement métallique réfléchissant déposé sur leur surface intérieure, on peut réaliser des systèmes dans lesquels la conductibilité thermique peut aller jusqu'à 0,010 watt /m°C, par exemple être comprise entre 0,03 et 0,010 watt /m°C.

Lorsqu'on utilise des microsphères creuses comportant un vide dans leur intérieur ayant un faible pouvoir émissif, un revêtement métallique hautement réfléchissant déposé sur la surface intérieure de la paroi, on peut réaliser des systèmes dans lesquels la conductibilité thermique peut aller jusqu'à 0,004 watt /m°C, par exemple être comprise entre 0,006 et 0,004 watt /m°C.

Lorsqu'on utilise un système isolant consistant essentiellement en microsphères creuses en verre ayant un faible pouvoir émissif, un revêtement métallique hautement réfléchissant déposé sur la surface intérieure de leurs parois et un matériau sous forme de mousse contenant un gaz de faible conductibilité thermique dans les interstices, on peut réaliser des systèmes dans lesquels la conductibilité thermique peut aller jusqu'à 0,003 watt /m°C, par exemple être comprise entre 0,005 et 0,003 watt /m°C.

Lorsqu'on utilise un système isolant consistant essentiellement en microsphères creuses à filaments en verre, à vide sous forme de sphéroïdes aplatis ayant un faible pouvoir émissif, un revêtement métallique hautement réfléchissant déposé sur la surface intérieure de la paroi des microsphères et une matière sous forme de mousse contenant un gaz de faible conductibilité thermique dans les interstices, on peut réaliser des systèmes ayant une conductibilité thermique jusqu'à 0,002 watt / m°C, par exemple comprises entre 0,0035 et 0,002 watt / m°C.

Les microsphères peuvent être utilisées pour produire des barrières de chaleur par remplissage d'espaces entre des murs existants ou d'autres espaces vides ou peuvent être mises sous forme de feuilles ou sous forme d'autres articles façonnés en liant les microsphères ensemble au moyen d'une résine appropriée ou d'un autre adhésif ou en soudant les microsphères ensemble et le matériau obtenu peut être utilisé dans les constructions nouvelles.

Lorsque les microsphères creuses en verre sont massées ensemble pour la formation d'une barrière de chaleur, il n'y a pratiquement pas de transfert de chaleur par conduction de solides en raison du contact point à point entre les sphères adjacentes et la faible conductibilité du matériau vitreux utilisé pour former les sphères. Il y a peu de transfert de chaleur par convection du fait que les dimensions caractéristiques des vides entre les sphères tassées sont inférieures à celles nécessaires pour amorcer la convection. Il n'y a pratiquement pas de transfert de chaleur par conduction du gaz dans les sphères lorsqu'il existe un vide élevé dans leur intérieur étant donné que le diamètre des sphères est inférieur au parcours libre moyen des molécules gazeuses restantes. L'utilisation d'un gaz de faible conductibilité thermique et/ou de mousse dans les interstices entre les microsphères réduit également le transfert de chaleur par conduction du

gaz. Lorsqu'une couche métallique hautement réfléchissante et à faible pouvoir émissif est déposée sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère, il n'y a pratiquement pas de transfert de chaleur rayonnée du fait de la couche métallique hautement réfléchissante sur la surface intérieure de la paroi des sphères. Le premier mode de transfert de chaleur restant est de ce fait par conduction du gaz dans les interstices ou les vides entre les microsphères. La conductibilité totale du système est inférieure à celle du gaz ou de la mousse dans les espaces vides du fait que le gaz ou la mousse des espaces vides n'occupe qu'une fraction du volume du système total et du fait que les trajets de conduction à travers le gaz ou la mousse des espaces vides sont atténués par la présence des microsphères non conductrices.

Les caractéristiques de conductibilité thermique des barrières de chaleur produites à partir des microsphères peuvent être réduites en remplissant les interstices entre les microsphères de microsphères plus petites conformes à la présente invention d'un gaz de faible conductibilité thermique, de particules inertes finement divisées, par exemple d'une mousse de faible conductibilité thermique, par exemple une mousse de polyuréthane, de polyester ou de polyoléfine ou en enfermant les microsphères dans un récipient et en réalisant un vide partiel dans le volume des interstices entre les microsphères.

Les microsphères creuses en verre de la présente invention présentent un avantage notable en ce qu'elles sont très résistantes et capables de supporter des charges importantes. Elles peuvent ainsi être utilisées pour fabriquer pour la première fois un système comportant un vide dans son intérieur qui est simple, peu coûteux et à auto-support ou qui supporte une charge.

Une utilisation spécifique et avantageuse des micro-

sphères creuses en verre est constituée par la fabrication de systèmes d'isolation destinés à être utilisés pour la construction de collecteurs d'énergie solaire.

EXEMPLES

Exemple 1

On utilise une composition de verre comprenant les constituants suivants pour produire des microsphères creuses en verre.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O
% en poids	55-57	18-22	5-7	10-12	4-5	1-2

On chauffe la composition de verre à une température comprise entre 1450 et 1500°C de manière à former un verre en fusion fluide ayant une viscosité comprise entre 3,5 et 6 Ns/m² et une tension superficielle comprise entre 0,275 et 0,325 N/m.

On alimente avec le verre en fusion l'appareil des figures 1 et 2 du dessin. Le verre fondu passe à travers l'espace annulaire 8 de la buse de soufflage 5 et forme une pellicule liquide mince de verre fondu en travers des orifices 6a et 7a. La buse de soufflage 5 présente un diamètre extérieur de 1,0 mm et l'orifice 7a un diamètre intérieur de 0,75 mm. La pellicule mince liquide de verre fondu a un diamètre de 0,75 mm et une épaisseur de 0,13 mm. On laisse agir un gaz de soufflage inerte consistant en xénon ou en azote à une température de 1450°C et à une pression positive sur la surface intérieure de la pellicule de verre fondu, ce qui provoque la dilatation de cette pellicule vers le bas avec obtention d'un cylindre allongé dont l'extrémité extérieure est fermée et dont l'extrémité intérieure est attachée au bord extérieur de l'orifice 7a.

L'ajutage transversal est utilisé pour diriger un fluide d'entraînement inerte qui consiste en azote à une température de 1425°C au-dessus et autour de la buse de soufflage 5, ce fluide

d'entraînement favorisant la formation et la fermeture du cylindre allongé et permettant de détacher ce cylindre de la buse de soufflage et provoquant la chute du cylindre qui se détache de la buse de soufflage. L'ajutage transversal est disposé de manière à former un angle de 35 à 50° avec la buse de soufflage et la droite prolongeant l'axe de l'ajutage transversal coupe l'axe de la buse de soufflage 5 en un point qui se trouve au-dessus de l'orifice 7a à une distance qui est de 2 à 3 fois le diamètre extérieur de la buse de soufflage coaxiale 5.

Les cylindres allongés, entraînés tombant librement prennent rapidement une forme sphérique et sont rapidement refroidis à environ la température ambiante au moyen d'un fluide de refroidissement consistant en une pulvérisation de fines gouttelettes d'eau à une température comprise entre 30 et 65°C qui refroidit rapidement et produit la solidification et le durcissement des microsphères en verre.

On obtient des microsphères creuses en verre, lisses claires, ayant un diamètre compris entre 2000 et 3000 microns, une épaisseur de paroi comprise entre 20 et 40 microns et qui sont remplies de xénon ou d'azote à une pression interne de $0,2 \times 10^5$ Pa. On examine soigneusement les microsphères et on constate qu'elles ne comportent pas de bulles retenues prisonnières et/ou de trous et qu'elles sont particulièrement appropriées à l'utilisation comme charges.

EXEMPLE 2

On utilise une composition de verre comprenant les constituants suivants pour produire des microsphères creuses en verre transparentes comportant un vide dans leur intérieur.

	SiC ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O
% en poids	55-57	18-22	5-7	10-12	4-5	1-2

On chauffe la composition de verre à une température de 1450 à 1500°C de manière à former un verre fondu fluide ayant une viscosité comprise entre 35 et 6 Ns/m² et une tension superficielle comprise entre 0,275 et 0,325 N/m.

On alimente l'appareil des figures 1 à 3 avec le verre fondu. On fait passer ce verre fondu à travers l'espace annulaire 8 de la buse de soufflage 5 et dans la partie en fuseau 21 de la buse extérieure 7. Le verre fondu sous pression est pressé ou extrudé à travers un intervalle étroit formé entre le bord extérieur de l'orifice 6a et la surface intérieure 22 de la partie 21 en fuseau de la buse extérieure 7 et forme une pellicule liquide mince de verre fondu en travers des orifices 6a et 7a'. La buse de soufflage 5 a un diamètre extérieur de 1,0 mm et l'orifice 7a' a un diamètre intérieur de 0,25 mm. La pellicule mince liquide de verre fondu a un diamètre de 0,25 mm et une épaisseur de 0,075 mm. On fait agir un gaz de soufflage inerte constitué par de la vapeur de zinc à une température de 1475°C et à une pression positive sur la surface intérieure de la pellicule de verre fondu ce qui provoque la dilatation de cette pellicule vers l'extérieur avec obtention d'une forme cylindrique allongée dont l'extrémité extérieure est fermée et l'extrémité intérieure attachée au bord extérieur de l'orifice 7a'.

L'ajutage transversal est utilisé pour diriger un fluide d'entraînement inerte qui consiste en azote à une température de 1425°C au-dessus de la buse de soufflage 5 et autour de celle-ci, ce fluide d'entraînement facilitant la formation et la fermeture du cylindre allongé et permettant de le détacher de la buse de soufflage, ce qui provoque sa chute libre.

L'ajutage transversal est disposé de manière à former un angle de 35 à 50° avec la bulle de soufflage et une droite prolongeant l'axe de l'ajutage transversal coupe l'axe de la buse de soufflage 5 en un point à une distance au-dessus de l'orifice 7a' qui a de deux à trois fois la valeur du diamètre extérieur de la buse de soufflage coaxiale 5.

Les cylindres allongés tombant librement, remplis de vapeur de zinc prennent rapidement une forme sphérique. Les microsphères entrent en contact avec un fluide de refroidissement consistant en une pulvérisation de gouttelettes d'eau à une température de 30 à 65°C qui produit le refroidissement, la solidification et le durcissement rapides du verre fondu avant le refroidissement et la condensation de la vapeur de zinc. La vapeur de zinc commence à se condenser à une température d'environ 905 à 910°C à laquelle la composition de verre utilisée pour produire les microsphères a déjà commencé à durcir et présente une résistance suffisante pour ne pas s'affaisser lorsque la vapeur de zinc commence à se condenser sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère (voir tableaux 2 et 3). Lorsque la microsphère est refroidie davantage, la vapeur de zinc se condense et se dépose sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère sous forme d'un revêtement métallique mince de zinc.

On obtient des microsphères creuses en verre, lisses et claires ayant un diamètre compris entre environ 800 et 900 microns, une épaisseur de paroi comprise entre 8 et 20 microns et comportant un revêtement métallique mince transparent de zinc d'une épaisseur comprise entre 85 et 95 Å et une pression interne de 10^{-4} Pa..

Exemple 3

On utilise une composition de verre comprenant les constituants suivants pour produire des microsphères creuses en verre comportant un vide dans leur intérieur, réfléchissantes et de

faible émissivité.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O
% en poids	55-57	18-22	5-7	10-12	4-5	1-2

On chauffe la composition de verre à une température de 1450 à 1500°C de manière à former un verre fondu fluide ayant une viscosité comprise entre 3,5 et 6Ns/m² et une tension superficielle comprise entre 0,275 et 0,325 N/m.

On alimente l'appareil des figures 1 à 3 avec le verre fondu. On fait passer le verre fondu à travers l'espace annulaire 8 de la buse de soufflage 5 et dans la partie en fuseau 21 de la buse extérieure 7. Le verre fondu sous pression est pressé à travers un intervalle étroit formé entre le bord extérieur de l'orifice 6a et la surface intérieure 22 de la partie en fuseau 21 de la buse extérieure 7 et forme une pellicule liquide mince de verre fondu à travers des orifices 6a et 7a'. La buse de soufflage 5 a un diamètre extérieur de 1,25 mm et l'orifice 7a' a un diamètre intérieur de 0,75 mm. La pellicule mince liquide de verre fondu a un diamètre de 0,75 mm et une épaisseur de 0,25 mm. On fait agir un gaz de soufflage inerte constitué par de la vapeur de zinc à une température de 1425°C et à une pression positive sur la surface intérieure de la pellicule de verre fondu ce qui provoque la dilatation de la pellicule vers l'extérieur avec obtention d'une forme cylindrique allongée dont l'extrémité extérieure est fermée et l'extrémité intérieure est attachée au bord extérieur de l'orifice 7a'.

L'ajutage transversal est utilisé pour diriger un fluide d'entraînement inerte qui consiste en azote gazeux à une température de 1375°C à une vitesse linéaire de 12 à 30 mètres par seconde au-dessus et autour de la buse de soufflage 5, ce fluide d'entraînement favorisant la formation et la fermeture de la forme

cylindrique allongée et permettant de détacher le cylindre de la buse de soufflage et provoquant la chute libre de ce cylindre par rapport à la buse de soufflage. L'alésage transversal est disposé de manière à former un angle de 35 à 50° avec la buse de soufflage et une droite prolongeant l'axe de l'ajutage transversal coupe l'axe de la buse de soufflage 5 en un point se trouvant à une distance au-dessus de l'orifice 7 a' qui est 2 à 3 fois le diamètre extérieur de la buse de soufflage coaxiale 5.

Les cylindres allongés tombant librement, remplis de vapeur de zinc prennent rapidement une forme sphérique. Les microsphères entrent en contact avec un fluide de refroidissement consistant en une pulvérisation d'éthylène-glycol à une température de -20 à -10°C ce qui provoque un refroidissement, la solidification et le durcissement rapides du verre fondu avant le refroidissement et la condensation de la vapeur de zinc.

La vapeur de zinc commence à se condenser à une température comprise entre environ 905 et 910°C à laquelle la composition de verre utilisée pour la production des microsphères a déjà commencé à durcir et présente une résistance suffisante pour ne pas s'affaisser lorsque la vapeur de zinc commence à se condenser sur la surface intérieure de la paroi des microsphères (voir tableaux 2 et 3). Lorsque la microsphère est refroidie davantage, la vapeur de zinc se condense et se dépose sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère sous forme d'un revêtement métallique mince de zinc.

On obtient des microsphères creuses en verre, lisses claires ayant un diamètre compris entre environ 3000 et 4000 microns, une épaisseur de paroi comprise entre 30 et 40 microns et ayant un revêtement métallique de zinc réfléchissant, à faible émissivité d'une épaisseur comprise entre 325 et 450 Å et ayant une pression interne de 10^{-4} Pa.

Exemple 4

On utilise une composition de verre comprenant les constituants suivants pour produire des microsphères à filaments creuses en verre, à vide, réfléchissantes et à faible émissivité.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O
% en poids	55-57	18-22	5-7	10-12	4-5	1-2

On chauffe la composition de verre à une température de 1375 à 1425°C de manière à former une verre fondu fluide ayant une viscosité comprise entre 10 et 20 Ns/m².

On alimente en verre fondu l'appareil des figures 1 à 3 du dessin dans des conditions similaires à celles utilisées dans l'exemple 3.

On fait agir un gaz de soufflage inerte constitué par de la vapeur de zinc à une température de 1300°C et à une pression positive sur la surface intérieure de la pellicule de verre fondu ce qui provoque la dilatation de la pellicule vers l'extérieur avec obtention d'une forme cylindrique allongée dont l'extrémité extérieure est fermée et dont l'extrémité intérieure est attachée au bord extérieur de l'orifice 7a'.

L'ajutage transversal est utilisé pour diriger un fluide d'entraînement qui consiste en azote gazeux à une température de 1300°C et à une vitesse linéaire de 1,5 à 12 mètres par seconde au-dessus et autour de la buse de soufflage 5, ce fluide d'entraînement favorisant la formation la formation et la fermeture de la forme cylindrique allongée et permettant de détacher ce cylindre de la buse de soufflage, le cylindre entraînant un filament fin de verre reliant à la microsphère suivante qui se forme à la buse de soufflage. Les microsphères à filaments sont par ailleurs formées de la manière décrite en se référant à la figure 3c du dessin. L'ajutage transversal est disposé de manière à former un angle 35 à 50° avec la buse de soufflage et une droite

prolongeant l'axe de l'ajutage transversal coupe l'axe de la buse de soufflage 5 en un point qui se trouve à une distance au-dessus de l'orifice 7a' qui est de 2 à 3 fois le diamètre extérieur de la buse de soufflage coaxiale 5.

Le cylindre à filaments allongé entraîné, rempli de vapeur de zinc prend une forme sphérique. Les microsphères à filaments entrent en contact avec un fluide de refroidissement consistant en de l'eau pulvérisée à une température de 15 à 40°C ce qui produit le refroidissement, la solidification et le durcissement rapide du verre fondu avant le refroidissement et la condensation de la vapeur de zinc, puis la vapeur de zinc se condense sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère.

On obtient des microsphères creuses à filaments en verre, lisses, claires ayant un diamètre compris entre environ 1500 et 2500 microns, une épaisseur de paroi comprise entre 1,5 et 5,0 microns et ayant un revêtement métallique de zinc réfléchissant, à faible émissivité d'une épaisseur de 180 à 275 Å et une pression interne de 10^{-3} Pa. Les longueurs des parties de filaments des microsphères à filaments représentent de 10 à 20 fois le diamètre des microsphères. Les microsphères sont examinées de près et on constate qu'elles ne comportent pas de bulles emprisonnées et/ou de trous.

Exemple 5

On utilise une composition de verre comprenant les constituants suivants pour produire des microsphères creuses en verre à faible émissivité, réfléchissantes contenant une couche métallique mince déposée qui est obtenue à partir de particules métalliques dispersées.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O
% en poids	55-57	18-22	5-7	10-12	4-5	1-2

On chauffe la composition de verre à une température de 1450 à 1500°C de manière à former un verre fondu fluide ayant une viscosité comprise entre 3,5 et 6 Ns/m².

On alimente en verre fondu l'appareil des figures 1 à 3 du dessin dans des conditions similaires à celles utilisées dans l'exemple 3.

On fait agir un gaz de soufflage consistant en argon et contenant des particules d'aluminium finement dispersées d'une dimension de 0,03 à 0,05 micron à une température de 1475°C et à une pression positive sur la surface intérieure de la pellicule de verre fondu, ce qui provoque la dilatation de cette pellicule vers l'extérieur avec obtention d'une forme cylindrique allongée dont l'extrémité extérieure est fermée et dont l'extrémité intérieure est attachée au bord extérieur de l'orifice 7a'.

L'ajutage transversal est utilisé comme ci-dessus pour diriger un fluide d'entraînement qui consiste en azote gazeux à une température de 1375°C au-dessus et autour de la buse de soufflage 5.

Les cylindres allongés qui tombent et qui sont remplis d'argon gazeux contenant les particules d'aluminium dispersées prennent rapidement une forme sphérique. Les microsphères entrent en contact avec un fluide de refroidissement consistant en de l'éthylèneglycol pulvérisé à une température de -20 à -10°C ce qui provoque le refroidissement, la solidification et le durcissement rapides du verre fondu. Lorsque les microsphères sont refroidies et durcies davantage, les particules d'aluminium se déposent sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère sous forme d'un revêtement métallique mince d'aluminium.

On obtient des microsphères creuses en verre, lisses, limpides ayant entre environ 1500 et 2500 microns de diamètre

une épaisseur de paroi comprise entre 5 et 13 microns et ayant un revêtement métallique d'aluminium réfléchissant, à faible émissivité d'une épaisseur comprise entre 600 et 1000 Å et une pression interne d'environ $0,3 \times 10^5$ Pa. Les microsphères comme ci-dessus ne comportent pas de bulles de gaz emprisonnées et/ou de trous.

Exemple 6

On construit un collecteur d'énergie solaire efficace sous forme d'une plaque, comme représenté dans la figure 5 en utilisant des microsphères en verre, à vide, conformes à la présente invention comme matériau d'isolation supérieur. On construit un panneau solaire de 2 m de long et de 1 m de large et d'environ 9 cm d'épaisseur. Le couvercle extérieur consiste en un verre limpide ou une matière plastique résistante aux intempéries de 0,3 cm d'épaisseur. Les deux côtés, les extrémités supérieure et inférieure du panneau solaire sont construits en métal ou en panneaux plastiques ayant une surface réfléchissante intérieure. A l'intérieur du panneau, environ à mi-chemin entre le dessus et le fond du panneau est disposée une plaque d'absorption métallique revêtue de noir ayant un coefficient d'absorption de 0,90 et une émittance de 0,3, présentant une épaisseur d'environ 0,3 cm. A sa surface inférieure sont fixés une multiplicité de tubes contenant un milieu d'échange de chaleur avec l'eau, espacés uniformément. Les tubes sont à paroi très mince et peuvent avoir un diamètre extérieur d'environ 2,5 cm. Ces tubes peuvent aussi comporter un revêtement noir. Des orifices d'entrée et de sortie appropriés sont prévus pour le milieu d'échange de chaleur.

Le panneau solaire a un élément de couverture intérieur d'environ 0,3 à 0,6 cm d'épaisseur au moyen duquel le panneau peut être fixé sur le toit d'une maison. L'élément de couverture intérieur peut être réalisé en métal ou en plastique et peut avoir une surface réfléchissante intérieure.

Conformément à la présente invention, la zone entre le couvercle extérieur et la surface supérieure de la plaque d'absorption métallique revêtue de noir est remplie à une profondeur d'environ 2,5 cm, de microsphères en verre transparentes à vide, produites au moyen du procédé de l'exemple 2, présentant environ 800 microns de diamètre, une épaisseur de paroi de 10 microns et comportant un revêtement métallique mince transparent de zinc d'environ 85 Å d'épaisseur et une pression interne de 10^{-4} Pa. La zone entre la surface intérieure de la plaque d'absorption métallique revêtue de noir et l'élément de couverture intérieur est remplie à une hauteur d'environ 4 cm de microsphères en verre, à vide, réfléchissantes, produites au moyen du procédé de l'exemple 3, ayant un diamètre d'environ 3000 microns, une épaisseur de paroi de 30 microns et ayant un mince revêtement métallique de zinc, réfléchissant, à faible émissivité d'une épaisseur de 325 Å et une pression interne de 10^{-4} Pa.

Le panneau solaire comporte des orifices d'entrée et de sortie appropriés pour le milieu d'échange de chaleur avec l'eau. Pour un jour très ensoleillé avec une température extérieure de 30°C on constate que l'eau introduite à une température de 25°C est chauffée sous pression à une température de sortie de 140°C. Cette température de sortie de 140°C est plus que suffisante pour les besoins de conditionnement d'air en été. La température de sortie de 140°C est en contraste avec une température de sortie de l'eau d'environ 70°C produite par des panneaux solaires classiques.

Pour le même panneau solaire, on constate pour un jour très ensoleillé avec une température extérieure de 0°C que l'eau introduite à une température de 25°C est chauffée à une température de sortie de 80°C. Cette température de sortie de

80°C est plus que suffisante pour le chauffage domestique en hiver et les exigences en eau chaude.

Exemple 7

On construit un collecteur d'énergie solaire tubulaire efficace, comme représenté dans la figure 6 en utilisant des microsphères en verre, à vide, de la présente invention comme matériau d'isolation supérieur. On construit un collecteur solaire tubulaire de 2 m de long et d'environ 11 cm de diamètre. Le couvercle extérieur consiste en verre limpide ou en plastique résistant aux intempéries de 0,3 cm d'épaisseur. Les deux côtés parallèles et la partie inférieure courbe sont construits en métal ou en plastique avec une épaisseur d'environ 0,3 cm. La partie courbe inférieure est revêtue d'une surface hautement réfléchissante permettant de réfléchir et de concentrer les rayons solaires vers le centre du collecteur tubulaire. Ce collecteur tubulaire comporte des éléments extrêmes fermant les extrémités opposées et construits en un matériau similaire à celui des côtés et de la partie inférieure courbe et ils sont également une épaisseur d'environ 0,3 cm. A l'intérieur du collecteur solaire et concentriquement à la partie courbe inférieure de ce collecteur est disposé un élément tubulaire à double tube consistant en un tube d'alimentation intérieur à paroi mince et en un tube de retour extérieur à paroi mince. Le tube d'alimentation intérieur est coaxial par rapport au tube de retour extérieur. Le tube de retour extérieur comporte sur sa surface extérieure un revêtement noir absorbant la chaleur du type décrit dans l'exemple 6. Le tube d'alimentation intérieur peut avoir 2,5 cm de diamètre et le tube de retour extérieur peut avoir 5 cm de diamètre.

Les collecteurs tubulaires sont normalement montés en parallèle de manière telle qu'ils interceptent les rayons du soleil lors de son mouvement dans le ciel. Conformément à la présente

invention, la zone entre le couvercle extérieur, les côtés et la partie inférieure courbe et l'élément tubulaire à double tube est remplie de microsphères en verre transparentes à vide, produites par le procédé de l'exemple 2, de manière à obtenir une couche d'environ 2,5 cm de microsphères transparentes à vide entourant complètement l'élément tubulaire à double tube.

Les microsphères en verre transparentes, comportant un vide dans leur intérieur ont 800 microns de diamètre, une épaisseur de paroi de 10 microns et un revêtement métallique transparent de zinc de 85 Å d'épaisseur et comportent une pression interne de 10^{-4} Pa.

Le collecteur d'énergie solaire tubulaire comporte des orifices d'entrée et de sortie appropriés pour un milieu d'échange thermique à eau. Lors d'un jour très ensoleillé avec une température extérieure de 30°C on constate que l'eau introduite à une température de 25°C est chauffée pour un seul passage à une température de sortie de 120°C. Cette température de sortie de 120°C est plus que suffisante pour les exigences de conditionnement d'air en été. Pour le même collecteur d'énergie solaire tubulaire lors d'un jour très ensoleillé avec une température extérieure de 0°C, on constate que l'eau introduite à une température de 25°C est chauffée à une température de sortie de 75°C. Cette température de sortie de 75°C est plus que suffisante pour le chauffage domestique en hiver et les exigences en eau chaude.

Exemple 3

La figure 7 montre l'utilisation des microsphères creuses en verre de la présente invention pour la construction d'un panneau mural façonné d'une épaisseur de 2,5 cm. Le panneau mural contient des couches multiples de microsphères en verre de dimensions uniformes produites au moyen du procédé de l'exemple 4 de l'invention. Les microsphères ont des diamètres compris entre

1500 et 2500 microns, par exemple 2000 microns, une épaisseur de paroi comprise entre 1,5 et 5,0 microns, par exemple 2,0 microns et un revêtement métallique mince de zinc à faible émissivité d'une épaisseur comprise entre 130 et 275 Å, par exemple de 250 Å, déposée sur la surface intérieure de la paroi de la microsphère et une pression interne de 10^{-3} Pa.

Les interstices entre les microsphères sont remplis de mousse à faible conductibilité thermique contenant du fréon-11 gazeux. On traite les microsphères au moyen d'un revêtement adhésif mince et on en forme une couche de 2,2 cm d'épaisseur. On laisse l'adhésif durcir de manière à former un panneau mural semi-rigide. La surface avant du panneau mural est revêtue d'une couche de plâtre d'environ 0,3 cm d'épaisseur qui est appropriée à un collage et à une peinture subséquente et/ou à un recouvrement par du papier mural. La surface de support du panneau est revêtue d'un revêtement d'environ 0,15 cm d'épaisseur formé d'une composition plastique appropriée afin d'obtenir une barrière de vapeur. On laisse durcir les panneaux finis. Ces panneaux durcis forment des panneaux muraux solides qui peuvent être sciés et cloués et aisément utilisés pour la construction de nouvelles maisons à habitation. Plusieurs parties des panneaux sont soumises à des essais et on constate qu'elles présentent une conductibilité thermique de 0,005 watts/m°C.

Exemple 9

La figure 7B représente l'utilisation des microsphères creuses en verre à filaments de la présente invention pour la construction d'un panneau mural façonné de 2,5 cm d'épaisseur. Le panneau mural contient des microsphères creuses en verre produites au moyen du procédé de l'exemple 4. Les microsphères ont un diamètre compris entre 1500 et 2500 microns, par exemple de 2000 microns, une épaisseur de paroi comprise entre

Les interstices entre les microsphères sont ainsi remplis d'une mousse à faible conductibilité thermique contenant du fréon-11 gazeux. La surface avant du panneau mural est constitué par du plâtre d'une épaisseur d'environ 0,3 cm qui est approprié à un traitement et une peinture subséquente et/ou au recouvrement par du papier mural. Le support arrière du panneau mural est constitué par un revêtement d'environ 0,15 cm d'épaisseur en plastique qui forme une barrière de vapeur.

Exemple 10

Les panneaux façonnés des exemples 8 et 9 peuvent aussi être réalisés de manière à présenter un gradient de densité dirigé de l'avant à l'arrière du panneau. Lorsque le panneau est utilisé



à l'intérieur, la surface en regard de la pièce peut être réalisée de manière à présenter une densité relativement élevée et une résistance élevée en augmentant la proportion de résine ou d'un autre liant par rapport aux microsphères. La surface en regard de l'extérieur peut être réalisée de manière à présenter une densité relativement faible et à présenter un effet de barrière isolante élevée en prévoyant une proportion élevée de microsphères par rapport à la résine ou au liant. Par exemple le tiers avant du panneau peut avoir une densité moyenne qui représente environ 2 à 3 fois la valeur de la densité moyenne du tiers médian du panneau. La densité de la partie constituant le tiers arrière du panneau peut représenter environ la moitié à un tiers de la valeur de la densité du tiers médian du panneau. Lorsque les panneaux sont utilisés sur la face extérieure d'une maison, les côtés des panneaux peuvent être inversés, c'est-à-dire que le côté à densité élevée peut être en regard de l'extérieur.

Les microsphères creuses en verre de la présente invention comportent de nombreuses utilisations y compris la fabrication de matériaux d'isolation supérieurs et l'utilisation des microsphères comme charges ou agrégats dans du ciment, du plâtre et de l'asphalte et des matériaux constituant des panneaux de construction synthétiques. Les microsphères peuvent aussi être utilisés pour la fabrication d'abat-vent isolés et d'objets moulés.

Les microsphères peuvent être utilisées pour la formation de barrières d'isolation thermique en remplissant simplement les espaces entre les parois de camions ou de wagons de chemins de fer de réfrigération, des réfrigérateurs domestiques, des bâtiments avec des installations pour la conservation du frois, des maisons, des usines et des bâtiments à bureaux.

Les microsphères creuses peuvent être produites

à partir de matières et de compositions filmogènes inorganiques, à partir de compositions de verre et à partir de compositions de verre fondant à température élevée et lorsqu'on les utilise comme composant pour la construction de bâtiments, ils retardent le développement d'incendie et leur extension. Les microsphères creuses et les microsphères en verre, suivant la composition dont elles sont produites, sont stables vis-à-vis de nombreux agents chimiques et des conditions atmosphériques.

Les microsphères peuvent être liées ensemble par frittage ou au moyen de résines adhésives appropriées et on peut en former des feuilles ou d'autres formes par moulage et elles peuvent être utilisées dans de nouvelles constructions qui requièrent une isolation thermique, y compris les maisons à habitation, les usines et les bâtiments à bureaux.

Les matériaux de construction produits à partir des microsphères peuvent être préformés ou produits sur le chantier de construction.

On peut faire adhérer ensemble les microsphères au moyen d'adhésifs ou de liants connus avec obtention de matériaux semi-rigides ou rigides du type cellulaire pour l'utilisation pour la fabrication de divers produits ou dans la construction. Les microsphères, du fait qu'elles sont produites à partir de compositions de verre très stables, ne sont pas sujettes à la dégradation par dégazage, vieillissement, action de l'humidité, des intempéries ou attaque biologiques et ne produisent pas fumées toxiques lorsqu'elles sont exposées à des températures très élevées ou au feu.

Les microsphères creuses en verre, lorsqu'on les utilise pour la fabrication de matériaux d'isolation supérieurs peuvent être avantageusement utilisées seules ou en combinaison avec de la fibre de verre, de la mousse styro, de la mousse de polyuréthane,

de la mousse de phénol-formaldéhyde, des liants organiques et inorganiques et des produits analogues.

Les microsphères de la présente invention peuvent être utilisées pour la production de bandes isolantes industrielles et de panneaux muraux isolants ainsi que de tuiles pour le plafond. Les microsphères peuvent aussi être avantageusement utilisées pour la construction de bateaux en plastique ou en résine de manière à produire des coques de haute résistance et/ou des coques qui sont elles-mêmes flottables.

Les compositions de verre peuvent aussi être choisies pour produire des microsphères qui sont sélectivement perméables à des gaz spécifiques et/ou des molécules organiques. Ces microsphères peuvent alors être utilisées comme membranes semiperméables pour séparer des mélanges gazeux ou liquides.

Le procédé et l'appareil de la présente invention tels que mentionnés ci-dessus peuvent être utilisés pour le soufflage de microsphères à partir de matières et de compositions filmogènes inorganiques appropriées ayant une viscosité suffisante à la température à laquelle les microsphères sont soufflées ou gonflées de manière à former un cylindre allongé stable du matériau soufflé et à le détacher subséquemment de manière à obtenir les microsphères de forme sphérique avec obtention par refroidissement d'une pellicule durcie.

Les compositions de verre peuvent être transparentes, translucides ou opaques.

Une matière colorante appropriée peut être ajoutée aux compositions de verre pour faciliter l'identification des microsphères de dimensions, d'épaisseur de paroi et de matières gazeuses contenues spécifiées.

Lors de la mise en oeuvre du procédé de la présente invention, la matière vitreuse devant être utilisée pour la formation

des microsphères est choisie et peut être traitée et/ou mélangée avec d'autres matières pour régler leurs caractéristiques de viscosité et de tension superficielle de manière telle qu'aux températures de soufflage désirées elles sont capables de former des microsphères creuses des dimensions et de l'épaisseur de paroi désirées.

Le procédé et l'appareil décrits dans la présente description peuvent aussi être utilisés pour enfermer et stocker des matières gazeuses dans des microsphères creuses en verre d'une composition appropriée ne réagissant pas avec le gaz, ce qui permet le stockage ou la manipulation de gaz en général et de gaz corrosifs et toxiques ou par ailleurs dangereux, d'une manière spécifique. En raison de leur petites dimensions et de leur résistance mécanique relativement élevée, les gaz peuvent être renfermés dans les microsphères creuses à des pressions élevées ce qui permet un stockage de ces gaz sous pression élevée. Dans le cas où l'on désire se débarrasser des gaz par stockage géologique, par exemple pour des gaz toxiques ces gaz peuvent être enfermés dans des microsphères en silicate d'aluminium ou en verre à bioxyde de zirconium très durables qui peuvent subséquemment être noyées, si on le désire, dans une structure en béton. Les microsphères en verre de la présente invention, du fait qu'elles peuvent contenir des gaz sous pression élevée, peuvent être utilisées pour la fabrication de cibles à combustible pour les systèmes de réacteur à fusion par laser.

Le procédé et l'appareil de la présente invention peuvent aussi être utilisés pour former des microsphères creuses à partir de métaux tels que du fer, de l'acier, du nickel, de l'or, du cuivre, du zinc, de l'étain, du bronze, du plomb, de l'aluminium et du magnésium. Pour former des microsphères à partir de ces matières, on utilise des additifs appropriés qui donnent à la surface d'une microsphère gonflée une viscosité suffisamment élevée

2

pour qu'une microsphère stable puisse être formée.

Le procédé de la présente invention peut aussi être effectué dans un appareil de centrifugation dans lequel les buses de soufflage coaxiales sont disposées dans la surface extérieure circonférentielle de la centrifugeuse. Du verre liquide est amené dans la centrifugeuse et du fait des forces centrifuges il revêt rapidement et mouille la surface intérieure de la paroi extérieure de la centrifugeuse. Le verre liquide est amené dans la buse coaxiale extérieure. L'orifice d'entrée dans la buse coaxiale intérieure est disposé au-dessus du revêtement de verre liquide. Le gaz de soufflage est comme ci-dessus introduit dans la buse coaxiale intérieure. Le fluide d'entraînement est fourni par des ajutages transversaux montés sur la surface extérieure du récipient rotatif.

Un gaz extérieur peut être dirigé suivant l'axe longitudinal de la centrifugeuse pour faciliter l'élimination des microsphères du voisinage de la centrifugeuse à mesure qu'elles sont formées. Des fluides de refroidissement peuvent être prévus comme ci-dessus.

Ces utilisations ainsi que d'autres applications de la présente invention deviendront évidentes pour les hommes de métier à la lecture de la description ci-dessus.

Il y a lieu de comprendre qu'on peut effectuer de nombreuses modifications en ce qui concerne les modes de réalisation décrits, sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production de microsphères creuses à partir d'une matière filmogène inorganique caractérisé en ce qu'on chauffe cette matière, en ce qu'on forme une pellicule liquide de cette matière en travers d'un orifice, en ce qu'on fait agir un gaz de soufflage à une pression positive sur la surface intérieure de la pellicule liquide pour gonfler cette pellicule et former les microsphères, en ce qu'on soumet les microsphères pendant leur formation à un champ de pression extérieur pulsatoire ou fluctuant ayant des oscillations périodiques, ce champ de pression pulsatoire ou fluctuant agissant sur les microsphères précitées pour faciliter leur formation et pour aider à détacher ces microsphères de l'orifice précité.

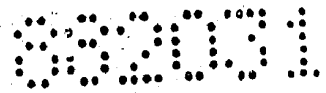
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la pellicule liquide de matière filmogène inorganique est formée en travers de l'orifice d'une buse de soufflage coaxiale, cette buse de soufflage comportant une buse intérieure pour le passage du gaz de soufflage précité vers la surface intérieure de la pellicule liquide, et une buse extérieure pour le passage de la matière précitée vers l'orifice précité.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la matière filmogène inorganique présente une viscosité comprise entre 1 et 60 Ns/m^2 .

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la matière filmogène inorganique a une viscosité comprise entre 2 et 10 Ns/m^2 .

5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la matière filmogène inorganique a une viscosité comprise entre 10 et 40 Ns/m^2 .

6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la pression du gaz de soufflage est suffisante pour le



soufflage ou le gonflage de la microsphère et est inférieure à 7×10^5 Pa au-dessus de la pression atmosphérique.

7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz de soufflage précité est un gaz inerte.

8. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz de soufflage contient des particules métalliques dispersées.

9. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz de soufflage précité contient un composé organo-métallique.

10. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz de soufflage précité est une vapeur métallique.

11. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le gaz de soufflage précité souffle la pellicule précitée vers le bas et vers l'extérieur de manière à former une pellicule liquide de la matière filmogène inorganique précitée, ayant la forme d'un cylindre allongé qui est fermé à son extrémité extérieure et relié à son extrémité intérieure au bord extérieur de l'orifice de la buse extérieure précitée.

12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que la matière filmogène inorganique est amenée de manière continue vers la buse extérieure précitée pendant que le cylindre allongé précité est formé.

13. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le champ de pression pulsatoire ou fluctuant est produit en dirigeant un fluide d'entraînement de manière à former un angle avec une buse de soufflage coaxiale comportant une pellicule de matière filmogène inorganique liquide formée en travers de son orifice et la buse coaxiale précitée comportant une buse intérieure pour le passage du gaz de soufflage précité vers la surface intérieure de la pellicule liquide et une buse extérieure pour le passage de la matière filmogène inorganique précitée vers

l'orifice précité.

14. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce que le fluide d'entraînement inerte précité passe au-dessus et autour de la buse de soufflage coaxiale précitée pour produire dynamiquement le champ de pression pulsatoire ou fluctuant précité au côté opposé à la buse de soufflage dans le sillage ou l'ombre de cette buse de soufflage coaxiale et le champ de pression précité comporte des oscillations latérales périodiques.

15. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que le fluide d'entraînement précité a une vitesse linéaire dans la région de formation de la microsphère comprise entre 0,3 et 40 m/s et entraîne et transporte les microsphères de manière à les éloigner de la buse de soufflage.

16. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce que le fluide d'entraînement précité a une vitesse linéaire dans la région de la formation de la microsphère comprise entre 12 et 30 m/seconde.

17. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce que le fluide d'entraînement précité a une vitesse linéaire dans la région de formation de la microsphère comprise entre 1,5 et 12 m/seconde.

18. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'un moyen de refroidissement dirige un fluide de refroidissement de manière qu'il entre en contact avec la microsphère précitée afin de refroidir et de solidifier rapidement cette microsphère.

19. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que le fluide d'entraînement précité est dirigé sur la buse de soufflage coaxiale précitée de manière à former un angle de 15 à 85° avec l'axe de la buse de soufflage coaxiale précitée et de la buse extérieure précitée.

20. Procédé suivant la revendication 19, caractérisé en ce que le fluide d'entraînement précité présente une intersection avec la buse de soufflage coaxiale précitée en un point à une distance au-dessus de l'orifice de la buse extérieure précitée qui est de 0,5 à 4 fois le diamètre extérieur de la buse de soufflage coaxiale.

21. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce que la partie inférieure de la buse extérieure est construite en fuseau vers l'intérieur de manière à former avec le bord extérieur de l'orifice de la buse intérieure un intervalle étroit et en ce que la matière filmogène inorganique est extrudée sous pression à travers cet intervalle de manière à former une pellicule mince de matière filmogène inorganique en travers de l'orifice de la buse de soufflage.

22. Procédé de production de microsphères creuses en verre, caractérisé en ce qu'on forme une pellicule liquide de verre fondu en travers d'un orifice, en ce qu'on fait agir un gaz de soufflage à une pression positive sur la surface intérieure de la pellicule liquide pour gonfler la pellicule et former une microsphère, en ce qu'on soumet la microsphère pendant sa formation à un champ de pression pulsatoire ou fluctuant ayant des oscillations périodiques, ce champ de pression pulsatoire ou fluctuant agissant sur la microsphère précitée pour faciliter sa formation et pour aider à détacher les microsphères de l'orifice précité.

23. Procédé suivant la revendication 22, caractérisé en ce que la pellicule liquide précitée de verre fondu est formée en travers de l'orifice d'une buse de soufflage coaxiale, cette buse de soufflage comportant une buse intérieure pour le passage du gaz de soufflage précité vers la surface intérieure de la pellicule liquide et une buse extérieure pour le passage du verre fondu précité vers l'orifice précité.



24. Procédé de production de microsphères creuses en verre caractérisé en ce qu'on forme une pellicule liquide de verre fondu en travers d'un orifice d'une buse de soufflage coaxiale, cette buse de soufflage ayant une buse intérieure pour le passage d'un gaz inerte ou d'un gaz de soufflage constitué par une vapeur métallique vers la surface intérieure de la pellicule liquide et une buse extérieure pour le passage du verre fondu à une température comprise entre 1100 et 1500°C vers l'orifice précité, en ce qu'on fait agir le gaz inerte précité à travers la buse interne précitée à une pression positive sur la surface intérieure de la pellicule liquide pour souffler cette pellicule vers le bas et vers l'extérieur de manière à former une pellicule liquide de verre fondu ayant la forme d'un cylindre allongé qui est fermé à son extrémité extérieure et relié à son extrémité intérieure au bord extérieur de l'orifice de la buse extérieure précitée, en ce qu'on amène de manière continue le verre fondu précité vers la buse précitée pendant que le cylindre allongé précité est formé, en ce qu'on dirige un fluide d'entraînement sur la buse de soufflage coaxiale précitée de manière à former un angle de 25 à 75° avec l'axe de la buse de soufflage coaxiale précitée, ce fluide inerte d'entraînement passant au-dessus et autour de la buse coaxiale de soufflage précitée pour produire dynamiquement un champ de pression pulsatoire ou fluctuant ayant des oscillations périodiques au côté opposé à la buse de soufflage dans le sillage ou l'ombre de cette buse de soufflage, ce fluide d'entraînement enveloppant le cylindre allongé et agissant sur celui-ci de manière à le rabattre, à le plier, le rétrécir et le fermer à son extrémité intérieure en un point voisin de la buse de soufflage coaxiale et ce fluide d'entraînement agissant par des forces d'entraînement sur le cylindre précité de manière à le détacher de la buse de soufflage coaxiale de sorte qu'il tombe librement, les

forces de tension superficielle amenant le cylindre à prendre une forme sphérique et en ce qu'on dirige un fluide de refroidissement inerte de manière qu'il entre en contact avec la microsphère précitée afin de produire un refroidissement et une solidification rapides de cette microsphère.

25. Procédé suivant la revendication 24, caractérisé en ce que le gaz de soufflage est un gaz inerte.

26. Procédé suivant la revendication 24, caractérisé en ce que le gaz de soufflage est une vapeur métallique.

27. Procédé suivant la revendication 24, caractérisé en ce que les microsphères en verre ont entre 200 et 10 000 microns de diamètre.

28. Procédé suivant la revendication 24, caractérisé en ce que les microsphères en verre ont une épaisseur de paroi comprise entre 0,1 et 1000 microns.

29. Procédé suivant la revendication 24, caractérisé en ce que le fluide d'entraînement précité présente une intersection avec la buse de soufflage coaxiale en un point à une distance de 0,5 à 4 fois le diamètre extérieur de la buse de soufflage coaxiale au-dessus de l'orifice de la buse extérieure précitée.

30. Procédé suivant la revendication 29, caractérisé en ce que le fluide d'entraînement précité est dirigé sur la buse de soufflage coaxiale au moyen d'un ajutage transversal disposé à une distance de 0,5 à 14 fois le diamètre extérieur de la buse de soufflage coaxiale du point d'intersection du prolongement de l'axe de l'ajutage transversal (13) et de l'axe de la buse de soufflage coaxiale.

31. Procédé suivant la revendication 24, caractérisé en ce que le gaz de soufflage est une vapeur métallique, en ce que la microsphère est refroidie, durcie et solidifiée et en ce qu'un revêtement métallique mince est déposé sur la surface intérieure de

la paroi de la microsphère.

32. Procédé suivant la revendication 24, caractérisé en ce que le gaz de soufflage est un gaz inerte et en ce que la microsphère est refroidie, durcie et solidifiée.

33. Procédé suivant la revendication 24, caractérisé en ce que la partie inférieure de la buse extérieure est réalisée en fuseau vers l'intérieur de manière à former avec le bord extérieur de l'orifice de la buse intérieure un intervalle étroit et en ce qu'on passer le verre fondu sous pression à travers cet intervalle de manière à former une pellicule mince de verre fondu en travers de l'orifice de la buse de soufflage.

34. Appareil pour le soufflage ou le gonflage de microsphères creuses en une matière filmogène inorganique caractérisé en ce qu'il comprend une buse de soufflage coaxiale consistant en une buse intérieure ayant un orifice intérieur à son extrémité inférieure pour un gaz de soufflage et une buse extérieure ayant un orifice extérieur pour la matière précitée, l'orifice de la buse intérieure précitée étant disposé au voisinage de l'orifice extérieur précité, un moyen coopérant avec la buse de soufflage précitée étant disposé extérieurement à cette buse de soufflage et produisant un champ de pression pulsatoire ou fluctuant comportant des oscillations périodiques au côté opposé ou sous l'action du courant de cette buse de soufflage dans le sillage ou l'ombre de cette buse de soufflage.

35. Appareil pour le soufflage de microsphères creuses en verre, caractérisé en ce qu'il comprend une buse de soufflage coaxiale consistant en une buse intérieure ayant un orifice intérieur à son extrémité inférieure pour un gaz de soufflage et une buse extérieure ayant un orifice extérieur pour le verre fondu, l'orifice de la buse intérieure précitée étant disposé au voisinage de l'orifice extérieur, un ajutage transversal coopérant avec la

buse de soufflage précitée étant disposé extérieurement à cette buse de soufflage et dirigeant un fluide d'entraînement sur la buse de soufflage coaxiale précitée, la direction du fluide d'entraînement formant un angle de 25 à 75° avec l'axe de la buse de soufflage coaxiale précitée de manière telle que ce fluide d'entraînement produit par mécanique des fluides un champ de pression pulsatoire ou fluctuant ayant des oscillations périodiques au côté opposé ou qui se trouve sous le courant de la buse de soufflage dans le sillage ou le prolongement de cette buse de soufflage.

36. Appareil selon la revendication 35, caractérisé en ce que la partie inférieure de la buse extérieure est réalisée en forme de fuseau vers l'intérieur.

37. Appareil selon la revendication 35, caractérisé en ce que la partie inférieure de la buse extérieure est agrandie par un élément bulbeux de manière telle que cette partie inférieure de la buse extérieure présente une forme de manière générale sphérique.

38. Appareil suivant la revendication 35, caractérisé en ce que l'ajutage transversal a un orifice aplati.

39. Microsphères creuses en une matière filmogène inorganique caractérisées en ce qu'elles ont un diamètre compris entre 200 et 10 000 microns et une épaisseur de paroi comprise entre 0,1 et 1000 microns, les parois de ces microsphères ne comportant pas d'agents de soufflage liquides ou solides latents.

40. Microsphères creuses suivant la revendication 39 caractérisées en ce qu'elles ont une pression gazeuse interne comprises entre $0,03 \times 10^5$ et 7×10^5 Pa.

41. Microsphères creuses suivant la revendication 39, caractérisées en ce qu'elles comportent un revêtement métallique mince consistant en une couche déposée de particules métalliques dispersées, d'une épaisseur de 50 à 5000 Å.

42. Microsphères creuses suivant la revendication 39, caractérisées en ce qu'elles ont un diamètre compris entre 500 et 3000 microns et une épaisseur de paroi comprise entre 0,5 et 200 microns.

43. Microsphères creuses suivant la revendication 42, caractérisées en ce qu'elles comportent sur la surface intérieure de leur paroi un revêtement métallique mince d'une épaisseur de 25 à 1000 Å.

44. Microsphères creuses suivant la revendication 43, caractérisées en ce qu'elles contiennent un vide élevé de 10^{-2} à 10^{-4} Pa.

45. Microsphères creuses suivant la revendication 42, caractérisées en ce que les microsphères sont reliées l'une à l'autre par un filament continu de la même matière filmogène inorganique dont sont produites les microsphères.

46. Microsphères creuses suivant la revendication 42, caractérisées en ce que ces microsphères ont un poids spécifique apparent moyen compris entre 8 à 160 Kg/m³.

47. Microsphères creuses suivant la revendication 42, caractérisées en ce que les microsphères contiennent un vide élevé de 10^{-2} à 10^{-4} Pa et en ce qu'un revêtement métallique mince consistant en zinc métallique d'une épaisseur comprise entre 180 et 275 Å est déposé sur la surface intérieure de leur paroi.

48. Microsphères creuses suivant la revendication 45, caractérisées en ce que ces microsphères contiennent un vide élevé de 10^{-2} à 10^{-4} Pa et en ce qu'un revêtement métallique mince d'une épaisseur entre 150 et 400 Å est déposé sur la surface intérieure de leur paroi.

49. Microsphères creuses suivant la revendication 48, caractérisées en ce qu'elles ont une forme sphéroïdale aplatie.

50. Microsphères creuses suivant la revendication 49, caractérisées en ce qu'elles ont un poids spécifique apparent moyen compris entre 8 et 24 kg/m^3 .

51. Microsphères creuses en verre contenant un vide, caractérisées en ce qu'elles ont un diamètre compris entre 200 et 10 000 microns et une épaisseur de paroi comprise entre 0,1 et 1000 microns, en ce qu'un revêtement métallique mince d'une épaisseur comprise entre 25 et 1000 microns est déposé sur la surface intérieure de la paroi de ces microsphères et en ce qu'elles contiennent un gaz sous une pression de 10^{-4} à 10^5 Pa.

52. Microsphères creuses en verre contenant un vide selon la revendication 51, caractérisées en ce qu'un revêtement métallique mince transparent d'une épaisseur comprise entre 25 et $95 \text{ \AA}$ est déposée sur la surface intérieure de leur paroi.

53. Microsphères creuses en verre à vide suivant la revendication 51, caractérisées en ce qu'un revêtement métallique mince réfléchissant d'une épaisseur comprise entre 105 et $800 \text{ \AA}$ est déposé sur la surface intérieure de leur paroi.

54. Matériau de barrière d'isolation caractérisé en ce qu'il comprend une masse de microsphères suivant la revendication 44.

55. Article d'isolation moulé en ce qu'il comprend une masse des microsphères suivant la revendication 44, dispersées dans tout l'article.

56. Panneau d'isolation façonné, caractérisé en ce qu'il comprend une masse des microsphères suivant la revendication 48 et un liant constitué par un adhésif pour ces microsphères.

57. Bande isolante caractérisée en ce qu'elle comprend une masse des microsphères suivant la revendication 48, un liant pour ces microsphères, un support pour ces microsphères et un adhésif pour la bande précitée.

58. Article moulé caractérisé en ce qu'il comprend une charge consistant en une masse des microsphères suivant la revendication 42.

59. Composition plastique caractérisée en ce qu'elle comprend une matière plastique et une charge consistant en une masse des microsphères suivant la revendication 42.

60. Composition de mousse de résine ou de matière plastique gonflée ou soufflée caractérisée en ce qu'elle comprend une matière plastique et une charge consistant en une masse des microsphères suivant la revendication 42.

61. Matériau de béton caractérisé en ce qu'il comprend une charge consistant en une masse des microsphères suivant la revendication 45.

62. Composition caractérisée en ce qu'elle comprend de l'asphalte et une masse des microsphères suivant la revendication 45.

63. Collecteur d'énergie solaire sous forme d'une plaque caractérisé en ce qu'il comprend un élément de couverture transparent extérieur et un élément de couverture intérieur et en ce qu'une plaque d'absorption métallique avec un revêtement noir est disposée entre les deux éléments précités et parallèlement à l'élément de couverture intérieur et à l'élément de couverture extérieur; une multiplicité de tubes à milieu ou à fluide d'échange thermique présentant un espacement uniforme étant fixés à la surface inférieure de la plaque d'absorption précitée, une zone libre existant entre l'élément de couverture extérieur et le dessus de la plaque métallique à revêtement noir, cette zone libre étant remplie de microsphères creuses contenant un vide et comportant un revêtement métallique transparent sur la surface intérieure de leur paroi et une zone libre existant entre la surface inférieure de la plaque métallique et les tubes à milieu ou à fluide d'échange thermique et l'élément de couverture intérieur, cette zone libre étant remplie de microsphères creuses en verre contenant un vide et

comportant un revêtement métallique réfléchissant sur la surface intérieure de leur paroi.

64. Collecteur d'énergie solaire tubulaire caractérisé en ce qu'il comprend une couverture transparente supérieure extérieure, des couvertures latérales parallèles et une ouverture inférieure courbe comportant une surface intérieure réfléchissante, le collecteur solaire précité comportant un élément tubulaire à double tube pour le milieu ou le fluide d'échange thermique, disposé suivant l'axe central de ce collecteur, la surface extérieure de cet élément tubulaire à double tube comportant un revêtement noir, une zone libre existant entre l'élément tubulaire à double tube et la couverture supérieure, les côtés et la couverture inférieure, cette zone libre étant remplie de microsphères creuses en verre, à vide, comportant un revêtement métallique mince transparent sur leur surface intérieure.

65. Collecteur d'énergie solaire sous forme de plaque suivant la revendication 63, caractérisé en ce que les microsphères creuses transparentes en verre, à vide comportent un revêtement métallique de zinc d'une épaisseur de 25 à 95 Å et en ce que les microsphères creuses en verre, réfléchissantes, à vide, comportent un revêtement métallique de zinc d'une épaisseur de 105 à 800 Å.

66. Collecteur d'énergie solaire tubulaire suivant la revendication 64, caractérisé en ce que les microsphères creuses en verre, transparentes, à vide, comportent un revêtement métallique de zinc d'une épaisseur de 25 à 95 Å.

67. Collecteur d'énergie solaire sous forme d'une plaque suivant la revendication 65 caractérisé en ce que les microsphères creuses en verre à vide contiennent un vide élevé de 10^{-2} à 10^{-4} Pa.

00001

103

68. Collecteur d'énergie solaire tubulaire suivant la revendication 66, caractérisé en ce que les microsphères creuses en verre à vide contiennent un vide élevé de 10^{-3} à 10^{-4} Pa.

BRUXELLES, le 3 mars 1950

P. Pour

Carolin Leonard B.

P. Pour BUREAU VANDER HAEGHEN

[Signature]

Leonard B. Corbin

82001

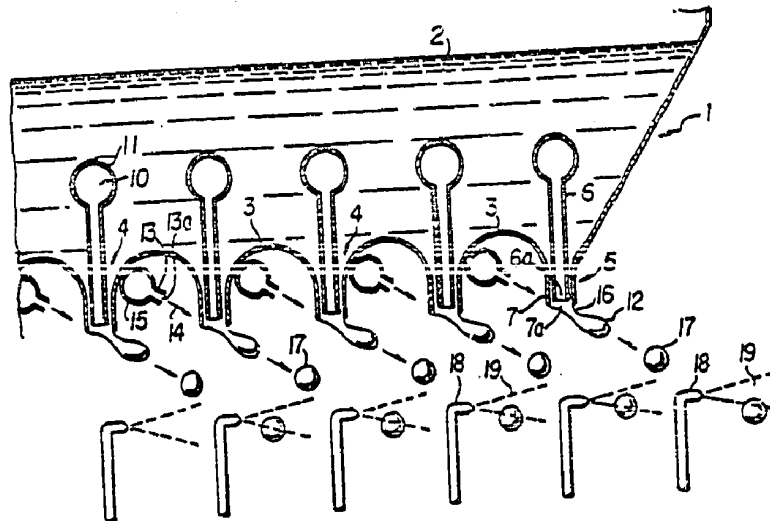


FIG. 1

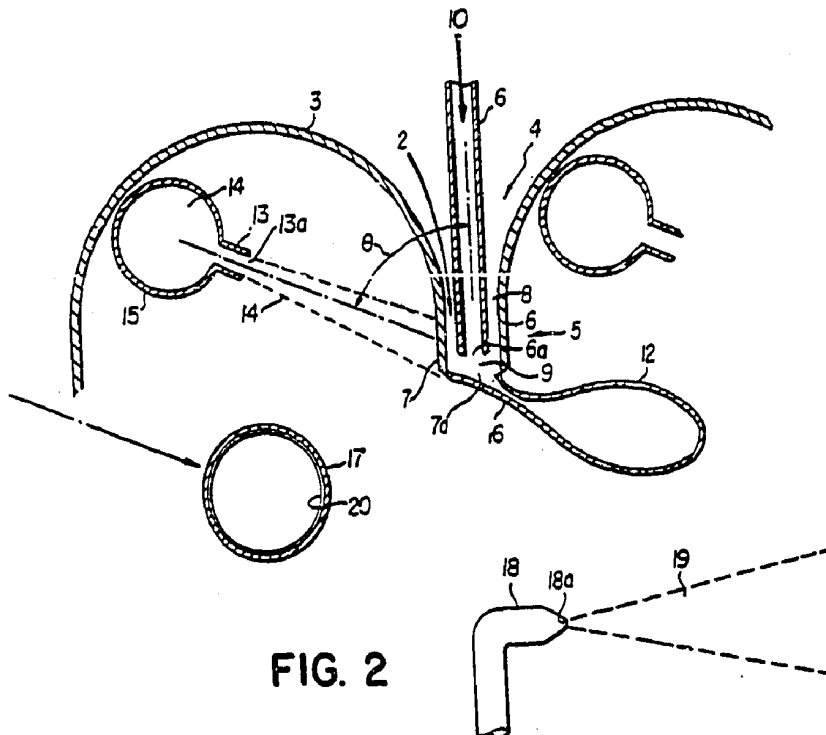


FIG. 2

BRUXELLES, le 3 mars 1900.

P. Pour

Leonard B. Corbin

P. Pour BUREAU VANDER HAEGHEN

[Signature]