

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
F16L 59/06 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610122870.1

[43] 公开日 2007年4月11日

[11] 公开号 CN 1945091A

[22] 申请日 2006.10.23

[21] 申请号 200610122870.1

[71] 申请人 厦门高特高新材料有限公司

地址 361021 福建省厦门市集美北部工业区  
莲塘路99号

[72] 发明人 汪坤明 胡永年 纪白浪

[74] 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所  
代理人 马应森

权利要求书2页 说明书5页

### [54] 发明名称

玻璃纤维与酚醛复合芯材真空绝热板及其制备方法

### [57] 摘要

玻璃纤维与酚醛复合芯材真空绝热板及其制备方法，涉及一种VIP板，提供一种以玻璃纤维与酚醛复合材料作为芯材的VIP板及其制备方法。为三层结构，上下层为玻璃纤维，中间层为发泡酚醛。制备时将苯酚、甲醛水溶液和氢氧化钠反应升温至沸腾保持 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 反应，冷却后加甲酸中和，减压出料。发泡时将脱水所得树脂、乙二醇、DC-193硅油、开孔剂和发泡剂混合加入固化剂，倒入模具，发泡至泡体固化后取出，切割去尘，开槽孔置入吸气剂，将酚醛与玻璃纤维置于炉中抽真空加温，并保温至真空度小于1Pa，冷却，当真空室温度降至 $80^\circ\text{C}$ 以下时，取出酚醛与玻璃纤维芯材，装入包装袋，打开吸气剂抽真空，封口，真空室放入大气，取出VIP板。

1. 玻璃纤维与酚醛复合芯材 VIP 板, 其特征在于为三层结构, 上层和下层分别为厚度 1~5mm 的玻璃纤维, 中间层为厚度 8~20mm 的 60-90Kg/m<sup>3d</sup> 的发泡酚醛, 上中下层相互叠放在一起。

2. 如权利要求 1 所述的玻璃纤维与酚醛复合芯材 VIP 板制备方法, 其特征在于其具体步骤为:

1) 将苯酚、甲醛水溶液和氢氧化钠加入反应器中升温至 68~72℃, 恒温 220~300min, 再加热至沸腾保持 80±2℃ 反应 50~70min, 冷却后加浓度为 3%~5% 的甲酸中和, 在温度为 60~70℃ 下减压脱去水及未反应的醛和酚后出料, 按质量比苯酚: 甲醛水溶液: 氢氧化钠 = 100: 170~185: 0.8~1.5, 甲醛水溶液的浓度为 36%~37.5%;

2) 发泡: 将脱水所得树脂、乙二醇、DC-193 硅油、开孔剂和发泡剂混合后, 加入固化剂, 搅拌均匀并倒入模具, 放入温度为 65~75℃ 的烘箱发泡, 至泡体固化后取出, 切割所需规格材料, 开孔剂选自十二烷基硫酸钠和甲基苯磺酸钠, 发泡剂选自石油醚和正戊烷, 固化剂选自对甲苯磺酸和磷酸, 按质量比脱水所得树脂: 乙二醇: DC-193 硅油: 开孔剂: 发泡剂: 固化剂 = 100: 2~3: 1~1.8: 1~1.5: 6~10: 20~30;

3) 切割成所需芯材尺寸;

4) 刷去酚醛芯材表面的浮尘;

5) 开好放置吸气剂的槽孔, 槽孔开在中间层的酚醛芯材上;

6) 将同等大小的酚醛与玻璃纤维置于真空热处理炉中抽真空并加温, 真空度控制在 0.1~2Pa 之间, 最高温度为 150~350℃;

7) 当温度升至设定的数值 150~350℃ 后保温至真空室的真空度小于 1 Pa;

8) 处理完后使其冷却;

9) 当真空室温度降至 80℃ 以下时, 即可打开真空室取出已处理好的酚醛与玻璃纤维芯材;

10) 将已处理好的酚醛与玻璃纤维芯材装入包装袋, 打开吸气剂包装到抽真空, 时间控制在 2min 之内;

11) 按所使用的包装袋预先调好真空封口机在封口时的气缸压力、加热温度和封口时间;

12) 当真空室的真空度达到所需要的数值时, 进行封口;

13) 真空室放入大气, 取出 VIP 板。

3. 如权利要求 2 所述的玻璃纤维与酚醛复合芯材 VIP 板制备方法, 其特征在于在将苯酚、甲醛水溶液和氢氧化钠加入反应器中, 升温至 70°C, 恒温 240min, 再加热至沸腾保持 80±2°C 反应 50~70min, 冷却后加浓度为 3.5% 的甲酸中和, 在温度为 60~70°C 下减压脱水及未反应的醛和酚后出料, 保持真空度达 0.085~0.090mpa。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的玻璃纤维与酚醛复合芯材 VIP 板制备方法, 其特征在于按质量比为苯酚: 甲醛水溶液: 氢氧化钠 = 100: 180: 1, 甲醛水溶液的浓度为 37%。

5. 如权利要求 2 所述的玻璃纤维与酚醛复合芯材 VIP 板制备方法, 其特征在于在发泡过程中, 按质量比开孔剂十二烷基硫酸钠: 甲基苯磺酸钠=1: 1~1.5, 发泡剂石油醚: 正戊烷=1: 1, 固化剂对甲苯磺酸: 磷酸=1: 1.5~2, 脱水所得树脂: 乙二醇: DC-193 硅油: 开孔剂: 发泡剂: 固化剂 = 100: 2~3: 1~1.8: 1~1.5: 6~10: 20~30。

6. 如权利要求 5 所述的玻璃纤维与酚醛复合芯材 VIP 板制备方法, 其特征在于脱水所得树脂: 乙二醇: DC-193 硅油: 开孔剂: 发泡剂: 固化剂 = 100: 2: 1.5: 1.3: 8: 28。

7. 如权利要求 2 所述的玻璃纤维与酚醛复合芯材 VIP 板制备方法, 其特征在于所述的开在中间层的酚醛芯材上的槽孔直径为 28mm, 厚度为 7mm。

8. 如权利要求 2 所述的玻璃纤维与酚醛复合芯材 VIP 板制备方法, 其特征在于所述的吸气剂为钡-锂吸气剂。

9. 如权利要求 2 所述的玻璃纤维与酚醛复合芯材 VIP 板制备方法, 其特征在于在将同等大小的酚醛与玻璃纤维置于真空热处理炉中抽真空并加温时, 真空度为 1Pa。

10. 如权利要求 2 所述的玻璃纤维与酚醛复合芯材 VIP 板制备方法, 其特征在于在将同等大小的酚醛与玻璃纤维置于真空热处理炉中抽真空并加温时, 加温速度控制在 5~15 °C/min。

## 玻璃纤维与酚醛复合芯材真空绝热板及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种真空绝热板（VIP 板），尤其是涉及一种玻璃纤维与酚醛复合芯材 VIP 板及其制备方法。

### 背景技术

现有的 VIP 板芯材都是采用单一材料，例如玻璃纤维、酚醛或聚氨酯等。每一种材料都有其优缺点，玻璃纤维强度高，制成的 VIP 板导热系数低，但密度大，成本高。酚醛正相反，酚醛芯材强度差，不耐大气压力，制成 VIP 板后导热系数较高，但是质轻价廉。例如：玻璃纤维芯材每公斤价格 23 元，酚醛芯材每公斤价格 30 元。若厚度 20mm 的 VIP 板每平方米需用玻璃纤维 5 公斤价格 115 元，而酚醛芯材仅 1.5 公斤价格 45 元。

松下冷机株式会社在公开号为 CN1452705 的发明专利申请中公开一种隔热箱及其所用的隔热材料，隔热箱由至少在 1 个部位上设有开口部的内箱、外箱、将所述开口部闭塞的盖体、芯材、以及真空隔热材料所构成，所述芯材配置在所述内箱与外箱之间并至少由 2 层以上的片状的无机纤维的层叠体组成，所述真空隔热材料由夹持所述芯材的层叠薄膜所组成。

陶氏化学公司在公开号为 CN1285909 的发明专利申请中公开一种表面无皱褶的真空隔热板，真空隔热板包括：A) 抽真空至约 10 托或更低绝对压力的可变形贮槽，其密封围绕 B) 一种或多种多孔或开孔刚性材料基质的板芯，它有一个或多个凹槽，凹槽沿刚性材料基质表面在至少一个方向上延伸，其中贮槽基本上顺应板芯和其中凹槽的形状，成型板的表面基本上无皱褶。

武田药品工业株式会社在公开号为 CN1087650 的发明专利申请中公开一种开孔硬质聚氨酯泡沫体的制备及其应用，制备一种开孔硬质聚氨酯泡沫体的方法包括在催化剂、定泡剂和泡孔扩张剂的存在下，使用三氯一氟的替代物作为发泡剂，使多元醇和带有单元醇的多亚甲基多苯基多异氰酸酯预聚物进行反应。

株式会社东芝和东芝 AVE 株式会社在公开号为 CN1132346 的发明专利申请中公开一种绝热箱体，由内箱和外箱组合而成的外壳体，夹设在该内箱与外箱之间的多块真空绝热板，真空绝热板以外的绝热材料；上述真空绝热板是在不透气性包装材的的收容部内填充着绝

热性材料并排出该收容部内的空气而成的气密状板；上述真空绝热板以外的绝热材料填充在上述内箱与外箱之间的设置了真空绝热板以外的空间部内。

欧文斯科尔宁格公司在公开号为 CN1295917 的发明专利申请中公开一种生产绝热模板的方法，其步骤有：连续地把真空绝热板传向一成形模；填充两相邻真空隔热板之间的接头间隔以形成一个包括上述真空绝热板的大致呈连续的内芯；填充上述真空绝热板的边缘以在上述大致呈连续的内芯上，形成大致呈连续的侧缘；把纤维增强料安置在上述大致呈连续的内芯的外表面上以构成的一复合物；用树脂浸渍纤维增强料；按上述复合物移过上述成形模以生产一连续的绝热模板长块；和在选定的已充填的接头间隔处切断上述连续的绝热模板的连续长块以制成至少一种尺寸的绝热模板。

日立家用电器公司在公开号为 CN1603674 的发明专利申请中公开一种真空绝热板的制造方法，其是通过使无机纤维材料浸渍粘合剂来增加芯体材料的结合力从而制造真空绝热板的制造方法，在使所述无机纤维材料浸透粘合剂后，具有减少所述无机纤维材料中和粘合剂同时浸渍的水分的干燥工序。

#### 发明内容

本发明的目的在于针对现有的 VIP 板及其制备方法所存在的缺点，提供一种以玻璃纤维与酚醛复合材料作为芯材的 VIP 板及其制备方法。

本发明所述的玻璃纤维与酚醛复合芯材 VIP 板为三层结构，上下层为厚度 1~5mm 的玻璃纤维，中间层为厚度 8~20mm 的 60-90Kg/m<sup>3</sup> 的发泡酚醛，上中下层相互叠放在一起。

本发明所述的玻璃纤维与酚醛复合芯材 VIP 板制备方法的具体步骤为：

1) 将苯酚、甲醛水溶液和氢氧化钠加入反应器中升温至 68~72℃，恒温 220~300min，再加热至沸腾保持 80±2℃ 反应 50~70min，冷却后加浓度为 3%~5% 的甲酸中和，在温度为 60~70℃ 下减压脱去水及未反应的醛和酚后出料，按质量比苯酚：甲醛水溶液：氢氧化钠 = 100：(170~185)：(0.8~1.5)，甲醛水溶液的浓度为 36%~37.5%。

2) 发泡：将脱水所得树脂、乙二醇、DC-193 硅油、开孔剂和发泡剂混合后，加入固化剂，搅拌均匀并倒入模具，放入温度为 65~75℃ 的烘箱发泡，至泡体固化后取出，切割所需规格材料，开孔剂选自十二烷基硫酸钠和甲基苯磺酸钠，发泡剂选自石油醚和正戊烷，固化剂选自对甲苯磺酸和磷酸，按质量比脱水所得树脂：乙二醇：DC-193 硅油：开孔剂：发泡剂：固化剂 = 100：(2~3)：(1~1.8)：(1~1.5)：(6~10)：(20~30)。

3) 切割成所需芯材尺寸。

4) 刷去酚醛芯材表面的浮尘。

- 5) 开好放置吸气剂的槽孔, 槽孔开在中间层的酚醛芯材上。
- 6) 将同等大小的酚醛与玻璃纤维置于真空热处理炉中抽真空并加温, 真空度控制在 0.1~2Pa 之间, 最高温度为 150~350℃。
- 7) 当温度升至设定的数值 150~350℃后保温至真空室的真空度小于 1 Pa。
- 8) 处理完后使其冷却。
- 9) 当真空室温度降至 80℃以下时, 即可打开真空室取出已处理好的酚醛与玻璃纤维芯材。
- 10) 将已处理好的酚醛与玻璃纤维芯材装入包装袋, 打开吸气剂包装到抽真空, 时间控制在 2min 之内, 否则会影响吸气剂的吸气效果, 甚至失效。
- 11) 按所使用的包装袋预先调好真空封口机在封口时的气缸压力、加热温度和封口时间。
- 12) 当真空室的真空度达到所需要的数值时, 进行封口。
- 13) 真空室放入大气, 取出 VIP 板。

在将苯酚、甲醛水溶液和氢氧化钠加入反应器中, 最好升温至 70℃, 恒温 240min, 再加热至沸腾保持  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  反应 50~70min, 冷却后加浓度最好为 3.5% 的甲酸中和, 在温度为 60~70℃ 下减压脱去水及未反应的醛和酚后出料, 最好保持真空度达 0.085~0.090mpa。按质量比最好为苯酚: 甲醛水溶液: 氢氧化钠 = 100: 180: 1, 甲醛水溶液的浓度最好为 37%。

在发泡过程中, 最好按质量比开孔剂十二烷基硫酸钠: 甲基苯磺酸钠=1: (1~1.5), 发泡剂石油醚: 正戊烷=1: 1, 固化剂对甲苯磺酸: 磷酸=1: (1.5~2), 脱水所得树脂: 乙二醇: DC-193 硅油: 开孔剂: 发泡剂: 固化剂 = 100: (2~3): (1~1.8): (1~1.5): (6~10): (20~30), 脱水所得树脂: 乙二醇: DC-193 硅油: 开孔剂: 发泡剂: 固化剂 = 100: 2: 1.5: 1.3: 8: 28。

所述的开在中间层的酚醛芯材上的槽孔最好直径为 28mm, 厚度为 7mm, 所述的吸气剂最好为钡-锂吸气剂, 这种吸气剂是一种不须高温激活在常温即可使用的吸气剂。

在将同等大小的酚醛与玻璃纤维置于真空热处理炉中抽真空并加温时, 真空度最好在 1Pa, 加温速度控制在 5~15℃/min。

与现有的酚醛 VIP 板相比, 本发明所述的玻璃纤维与酚醛复合材料作为芯材的 VIP 板的突出优点是:

1. 降低了 VIP 板的成本, 用户易于接受。
2. 克服了酚醛芯材在抽气过程中容易断裂的缺点, 提高了产品品质, VIP 板的密度比

纯玻璃纤维芯材低，耐压强度又比纯酚醛芯材高，其导热系数介于玻璃纤维芯材与酚醛芯材之间。

3. 克服了酚醛芯材在抽气过程中容易掉渣，污染真空系统的难题。
4. 提高了VIP板的抗压强度。
5. 在工艺上提高了装袋速度。

#### 具体实施方式

以下实施例将对本发明作进一步的说明。

#### 实施例1

1)将苯酚100g、甲醛水溶液180g和氢氧化钠1g加入反应器中升温至70℃，恒温240min，再加热至沸腾保持 $80\pm 2^\circ\text{C}$ 反应60min，冷却后加浓度为3.5%的甲酸中和，在温度为65℃下减压脱去水及未反应的醛和酚后出料，保持真空度达0.086mpa，甲醛水溶液的浓度为37%。

2) 发泡：将脱水所得树脂100g、乙二醇2g、DC-193硅油1.5g、开孔剂1.3g和发泡剂8g混合后，加入固化剂28g，搅拌均匀并倒入模具，放入温度为70℃的烘箱发泡，至泡体固化后取出，切割所需规格材料，开孔剂选自十二烷基硫酸钠和甲基苯磺酸钠，十二烷基硫酸钠：甲基苯磺酸钠=1：1.2，发泡剂选自石油醚和正戊烷，石油醚：正戊烷=1：1，固化剂选自对甲苯磺酸和磷酸，固化剂对甲苯磺酸：磷酸=1：1.7。

3) 切割成所需芯材尺寸，刷去酚醛芯材表面的浮尘。

4) 开好放置吸气剂的槽孔，槽孔开在中间层的酚醛芯材上，槽孔最好直径为28mm，厚度为7mm，吸气剂最好为钡-锂吸气剂。

5) 将同等大小的酚醛与玻璃纤维置于真空热处理炉中抽真空并加温，真空度控制在1Pa，加温速度控制在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，最高温度为150~350℃，当温度升至设定的数值150~350℃后保温至真空室的真空度小于1Pa，处理完后使其冷却。

6) 当真空室温度降至80℃以下时，即可打开真空室取出已处理好的酚醛与玻璃纤维芯材，将已处理好的酚醛与玻璃纤维芯材装入包装袋，打开吸气剂包装到抽真空，时间控制在2min之内，否则会影响吸气剂的吸气效果，甚至失效。按所使用的包装袋预先调好真空封口机在封口时的气缸压力、加热温度和封口时间。

7) 当真空室的真空度达到所需要的数值时进行封口。再将真空室放入大气取出VIP板。

取出VIP板后可对其进行检测，具体检测方法如下：

- 1) 使用仪器检测，记录下数据。所使用的检测仪器可采用JW-III型热流计式导热仪；
- 2) 调试：按规定顺序依次打开相应仪器的总开关、冷源、热源、水泵和智能化测量仪

器的开关，并观察正常运行；

3) 校准：打开主体部分（主体部分由热板、冷板及热流计等部分组成）将标准校验板置冷热板之间，用压紧装置压紧，再调节智能化测量仪器，输入标准校验板厚度（单位为mm），待冷热板温度达到要求温度其智能化测量仪器显示导热系数与标准值相差为 $\leq \pm 5\%$ 后，则校准完毕，可进行检测其它VIP板。

所得的VIP板在保存半年情况下导热系数在7~9mw/m.k之间。刚出产的VIP板的最低导热系数可达到5mw。

#### 实施例2

与实施例1类似，其区别在于将苯酚100g、甲醛水溶液185g和氢氧化钠0.8g加入反应器中升温至68℃，恒温300min，再加热至沸腾保持 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 反应70min，冷却后加浓度为5%的甲酸中和，在温度为60℃下减压脱去水及未反应的醛和酚后出料，保持真空度达0.085mpa，甲醛水溶液的浓度为37.5%。

发泡时，将脱水所得树脂100g、乙二醇2.5g、DC-193硅油1.8g、开孔剂1.5g和发泡剂6g混合后，加入固化剂20g，搅拌均匀并倒入模具，放入温度为65℃的烘箱发泡，至泡体固化后取出，切割所需规格材料，十二烷基硫酸钠：甲基苯磺酸钠=1：1.5，石油醚：正戊烷=1：1，固化剂选自对甲苯磺酸和磷酸，固化剂对甲苯磺酸：磷酸=1：1.5。

在将同等大小的酚醛与玻璃纤维置于真空热处理炉中抽真空并加温时，真空度控制在0.1Pa，加温速度控制在15℃/min，最高温度为150~350℃，当温度升至设定的数值150~350℃后保温至真空室的真空度小于1Pa，处理完后使其冷却。

#### 实施例3

与实施例1类似，其区别在于将苯酚100g、甲醛水溶液170g和氢氧化钠1.5g加入反应器中升温至72℃，恒温220min，再加热至沸腾保持 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 反应50min，冷却后加浓度为3%的甲酸中和，在温度为70℃下减压脱去水及未反应的醛和酚后出料，保持真空度达0.090mpa，甲醛水溶液的浓度为36%。

发泡时，将脱水所得树脂100g、乙二醇3g、DC-193硅油1g、开孔剂1g和发泡剂10g混合后，加入固化剂30g，搅拌均匀并倒入模具，放入温度为75℃的烘箱发泡，至泡体固化后取出，切割所需规格材料，十二烷基硫酸钠：甲基苯磺酸钠=1：1，石油醚：正戊烷=1：1，固化剂选自对甲苯磺酸和磷酸，固化剂对甲苯磺酸：磷酸=1：2。

在将同等大小的酚醛与玻璃纤维置于真空热处理炉中抽真空并加温时，真空度最好在2Pa，加温速度控制在5℃/min。