

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L101/00

C08K 3/34 C08F 2/44



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03159699.1

[43] 公开日 2004 年 5 月 19 日

[11] 公开号 CN 1497018A

[22] 申请日 2003.9.25 [21] 申请号 03159699.1

[30] 优先权

[32] 2002. 9. 25 [33] US [31] 10/254,734

[71] 申请人 安柯国际有限公司

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 J·W·小达林顿 C·M·马特恩

M·W·克拉里 N·A·多特里奇

R·W·卡里克

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

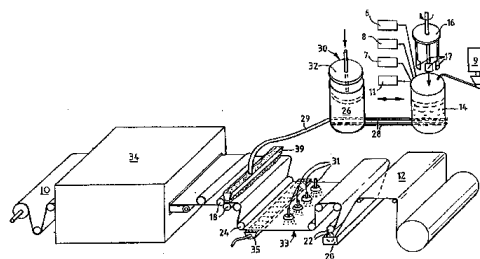
代理人 谢喜堂

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称 液压阻片

[57] 摘要

直接将聚合催化剂或聚合引发剂应用到液体吸收或液体吸附(统称“液体吸着”)基材上,基材优选片材形状的多孔地质织物,从而形成聚合引发基材或片材,接着将含有单体及吸水粘土的浆料埋入多孔基材中,这样就可以使单体充分与聚合催化剂或聚合引发剂接触,使埋入单体完全聚合形成嵌入式聚合物固体与粘土,从而避免了单体在与基材接触前部分聚合。已发现,与基材接触时进行单体聚合能最好的保持埋入及嵌连聚合物与粘土固体。优选在将单体埋入基材前只将聚合催化剂或聚合引发剂,任选的单体用交联剂和/或聚合物中和剂及任意载体,例如水或有机溶剂应用到液体吸着基材上。另一个实施例中,将交联剂和/或聚合物中和剂与聚合催化剂和/或聚合引发剂一起埋入基材中。



1. 一种制造吸水片材的方法，其特征在于，包括：

5 将液体吸着聚合引发基材或用来制造液体吸着聚合引发基材的材料与聚合催化剂和/或聚合引发剂接触，以形成用于随后埋入单体的聚合引发片材；

在聚合引发片材中埋入含有粘土的浆料，该浆料包含水、粘土以及能聚合形成水吸着聚合物的单体，其中，以浆料重量计，水的含量小于约 50%，单体与粘土的重量比范围约在 1:19 到 19:1 之间，贯穿聚合引发片材的至少部分厚度以与所述聚合催化剂或聚合引发剂紧密接触，引发单体的聚合；

10 加热埋料片材，加热温度足以使单体聚合，并能蒸发至少部分浆料水，以形成水吸着聚合物，并将聚合物和粘土连结在片材中。

2.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，含有粘土的浆料包含有聚合引发剂以及用于聚合物的交联剂。

15 3.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在片材埋入浆料之前，在片材或片材含有的材料中填充聚合催化剂或聚合引发剂。

4.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述浆料中含有用于单体或形成的聚合物的碱中和剂。

5.如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，片材中填充的碱中和剂的量足以使 65-85 摩尔%的聚合物中和。

20 6.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将片材至少加热至 100℃来引发片材中单体的聚合反应并在聚合反应及聚合物固化过程中将水从片材中蒸发出来。

7.如权利要求 6 所述的方法，其特征在于，将片材输送通过温度在 100℃至 288℃的烘箱使单体聚合并使就地形成的聚合物固化。

25 8.如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，烘箱的温度范围约在 177℃至 288℃之间。

9.如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，烘箱的温度范围约在 232℃至 260℃之间。

10.如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，以粘土与中和单体的重量计，含有粘土的浆料中粘土的重量百分含量约为 50%至 80%。

30 11.如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，以含有粘土的浆料的总重量计，聚合溶液含有约 30%至 50%重量的水。

12.如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，以含有粘土的浆料的总重量计，

聚合溶液中水的重量百分含量约为 35%至 45%。

13.如权利要求 12 所述的方法,其特征在于,以聚合溶液总重量计,含有粘土的浆料中,水的重量百分含量约为 35%至 40%。

14.如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述粘土包括水膨胀绿土粘土。

5 15.如权利要求 14 所述的方法,其特征在于,所述水膨胀绿土粘土包括钠绿土粘土。

16.如权利要求 15 所述的方法,其特征在于,所述钠绿土粘土选自钠蒙脱石、钠膨润土或它们的混合物。

10 17.如权利要求 16 所述的方法,其特征在于,所述钠绿土粘土是由钠离子通过离子交换置换钙绿土粘土中的钙离子得到的。

18.如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述单体与粘土的重量比范围在 1:1 到 1:5 之间。

19.如权利要求 18 所述的方法,其特征在于,所述单体与粘土的重量比范围在 1:1 到 1:4 之间。

15 20.如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述单体与粘土的重量比范围在 1:2 到 1:4 之间。

21.一种制造吸水片材的方法,包括:

20 在液体吸着聚合引发基材或用来制造液体吸着聚合引发基材的材料中埋入足量聚合引发剂或聚合催化剂,用于引发后来加入的可聚合单体的聚合,得到聚合引发片材;

贯穿至少部分厚度的聚合引发片材中埋入含有水、粘土以及可聚合单体的聚合浆料,以便与所述聚合催化剂或聚合引发剂紧密接触引发单体的聚合,所述浆料中水含量小于 50%重量;

25 将片材置于足以使单体聚合形成聚合物的条件下,从而将聚合物与粘土固定到片材上。

22.如权利要求 21 所述的方法,其特征在于,所述聚合浆料包含聚合物交联剂,但不含聚合催化剂或聚合引发剂。

30 23.如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,所述聚合浆料包含一种载体,该载体选自包含水、有机溶剂以及可聚合单体在内的组,载体量足以能使交联剂溶解或分散在单体中。

24.如权利要求 21 所述的方法,其特征在于,在将单体埋入片材之前,除聚合催化剂或聚合引发剂以外,片材或片材所含材料还装填交联剂及单体中和剂。

25.如权利要求 24 所述的方法,其特征在于,所述片材中装填中和剂的量足以中和 50-100 摩尔百分数的单体或得到的聚合物。

26.如权利要求 24 所述的方法,其特征在于,所述片材中装填足量的中和剂以中和 65-85 摩尔百分数的聚合物。

5 27.如权利要求 21 所述的方法,其特征在于,将所述片材至少加热至 100℃来引发片材中单体的聚合反应并在聚合反应及聚合物固化过程中将水从片材中蒸发出来。

28.如权利要求 27 所述的方法,其特征在于,输送所述片材通过温度在 100℃至 288℃的烘箱使单体聚合并使就地形成的聚合物固化。

10 29.如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述烘箱的温度范围约在 204℃至 260℃之间。

30.如权利要求 21 所述的方法,其特征在于,以粘土与单体的总重量计,聚合浆料中粘土的重量百分含量约为 5%至 95%。

31.如权利要求 21 所述的方法,其特征在于,所述粘土包括水膨胀绿土粘土。

15 32.如权利要求 31 所述的方法,其特征在于,所述水膨胀粘土包括钠绿土粘土。

33.如权利要求 32 所述的方法,其特征在于,所述钠绿土粘土选自钠蒙脱石、钠膨润土或其混合物。

34.如权利要求 21 所述的方法,其特征在于,以聚合浆料的总重量计,聚合浆料中水的重量百分含量约为 20%至 50%。

20 35.如权利要求 32 所述的方法,其特征在于,以聚合浆料的总重量计,聚合浆料中水的重量百分含量约为 30%至 50%。

36.如权利要求 21 所述的方法,其特征在于,以聚合浆料的总重量计,聚合浆料中水的重量百分含量约为 30%至 40%。

25 37.如权利要求 21 所述的方法,其特征在于,以聚合浆料的总重量计,粘土中水膨胀绿土粘土的重量百分含量至少约为 50%。

38.如权利要求 21 所述的方法,其特征在于,以聚合浆料中粘土的总重量计,粘土中绿土粘土的重量百分含量为 50-100%。

液压阻片

5 发明领域

本发明涉及生产聚合物/粘土浆料填充片材的方法，尤其是生产聚合物/粘土填充片材的连续方法。该方法包括将含有可聚合单体以及遇水膨胀的粘土的高粘性聚合水溶液以浆料形式埋入液体吸收剂或液体吸附剂的基材中，该基材含有用于后续的单体聚合的聚合催化剂和/或聚合引发剂，而避免单体过早聚合。优选的实例中，单体就地聚合，聚合温度足10 以使浆料水分蒸发，例如常压下聚合温度至少达到 100°C。

发明背景

已公布 PCT 申请 WO 00/72958 A1('958)描述了一种多孔基材，例如含有聚合物如聚丙烯酰胺和/或部分中和的聚丙烯酸(例如聚丙烯酸以及聚15 丙烯酸钠)，最好还要含有粘土的地质织物衬垫 (geotextile liner)。大部分聚合物就地形成，与此同时，单体与粘土一起埋入地质织物中，得到液压阻片，该阻片具有优异的低液压传导率，其活性阻片材料重量要比在'958 发明时已有地质合成衬垫中含有的活性阻片材料的重量低的多。而且，如'958 公告中所披露的一样，在将单体与粘土混合形成埋入地质织物的20 浆料时和/或在将浆料埋入地质织物的过程中，通过在粘土薄片之间插入单体形成夹层，可聚合单体如丙烯酸与粘土的组合可能会有一些协同作用。

已发现，根据 WO 00/72958 生产制品，所得产品含有相当大比例的水，因而很难将产品应用于要求防止水渗透的表面上，同时产品的运输25 也更为昂贵，因而也降低了由于地质织物中含有较少活性阻片材料而带来的低重量优势以及成本节约。而且，根据 WO 00/72958 A1，在连续生产过程中，将聚合物水溶液、聚合催化剂以及交联剂预混合的同时埋入多孔基材中。业已发现，只能制备小批量可聚合单体，否则可聚合单体会在将聚合溶液埋入多孔基材之前发生聚合，导致液压阻片性能降低，30 固体保留率下降。

发明概述

根据本发明的制造方法,已发现,直接将聚合催化剂或聚合引发剂应用到液体吸收或液体吸附(这里统称“液体吸着”)基材上,基材优选片材形状的多孔地质织物,形成聚合引发基材或片材,水浆料、粘土以及随后埋入聚合引发基材中的可聚合单体将与聚合催化剂或者聚合引发剂完全接触,使埋入的单体完全聚合形成埋入聚合物固体,从而避免单体在与基材接触前部分聚合。已发现,与聚合引发基材接触使单体完全聚合能获得最佳结果,保留埋入并交错的聚合物固体。在将单体埋入基材之前,在液体吸着基材上最好是只应用聚合催化剂或聚合引发剂,也可以为单体任选一种交联剂和/或带有任何载体的聚合物中和剂,载体可以是水或有机溶剂。

根据在此揭示的方法,包含可聚合单体的聚合物水溶液与不含聚合催化剂或聚合引发剂的粘土可以以大批量混合而不会在埋入液体吸着基材之前发生过早聚合。而且,通过提供含有聚合催化剂或聚合引发剂的液体单体吸收基材或液体单体吸附基材,就可以使用最少量的载体如水和/或有机溶剂,将含有可聚合单体以及粘土的有效聚合物溶液以单体粘土浆料的形式转移到基材上,从而使得含有单体/粘土的聚合物溶液能很容易的嵌入含有催化剂的基材中,以便减少干燥时间及溶剂费用。

因此,本发明的制品及方法的一个方面就在于要提供一种含有埋入聚合物的片材的生产方法,这种聚合物只有与液体吸着聚合引发基材接触才能就地聚合,是通过将不含聚合催化剂及聚合引发剂的可聚合单体/粘土浆料埋入液体吸着聚合引发基材中以便与聚合催化剂和/或聚合引发剂接触,随后与可聚合单体接触以便就地聚合。埋入的单体只有与预填了用于可聚合单体的聚合催化剂和/或聚合引发剂的片材接触才能聚合。根据本发明的方法,在将片材与可聚合单体/粘土浆料接触前,首先在片材或片材组分如用于制造片材的纤维中填加聚合催化剂或聚合引发剂这一预备步骤可以使聚合物与粘土在基材中牢固连接。而且,可以制备大批量的不含用于可聚合单体的聚合催化剂和/或聚合引发剂的单体/粘土浆料,同时单体不会过早聚合。

本发明的方法及制品的另一方面是提供片材形状的液压阻片的生产方法,该阻片含有液体吸着聚合物以及能吸收液体的粘土。聚合物及粘土通过使用片材特别是纤维片材例如地质织物、织物或无纺布进行结构

增强，片材中填充着液体吸着聚合物以及吸水粘土，其重量比聚合物:粘土的范围为 1:19 至 19:1，优选 1:1 至 1:5，更佳的则是 1:1 至 1:4，最佳则为 1:2 至 1:4。先将地质织物或者用于制造地质织物的纤维填充聚合催化剂或聚合引发剂，接着再将含有一种或多种可聚合单体以及吸水粘土的粘稠的浆料填入液体吸着聚合引发基材中，使得直到单体/粘土浆料与聚合引发基材接触后，单体才开始聚合，从而单体基本上在原地完全聚合，聚合物与粘土能牢固的粘结在片材上。优选的实例中，聚合物充分交联，例如具有水不溶性及吸水性。以可聚合单体重量计，使用至少 0.1%，优选至少 0.1% 的交联剂可实现充分交联。优选加入单体交联剂与单体的比例约在 1:100 到 1:1000 之间；更佳的则在 1:250 到 1:750 之间，最佳的则在 1:400 到 1:600 之间。

优选的实例中，以单体/粘土浆料中单体与粘土的总重量计，液体吸着基材中埋入有重量百分比为 20%至 50%的单体以及 50%至 80%的粘土。优选聚合溶液中粘土与水的重量比在 2:8 与 8:2 之间，更佳的则在 3:2 与 2:3 之间，最佳的则是 1:1。将单体聚合并将水蒸发，直到含有聚合物/粘土的基材中所含水的重量百分数小于 15%为止，小于 12%则更佳。

结合附图阅读以下详细说明，将更清楚本发明的生产方法以及制品的上述及其它方面和优点。

附图简要说明

附图是填充聚合物的片材的优选生成方法的流程示意图。

优选实施例详细说明

参考以下有关本发明及其实施例的详细说明更容易理解本发明。应当理解，本发明不限于所描述的具体组分、制品、过程和/或条件，因为这些皆可改变。还应理解，这里所使用的术语目的仅为说明具体实施例，非而进行限制。

范围在这里可以表达成从“约”或“近似”一个具体值到“约”或“近似”另一个具体值。当表示成这样的范围时，另一个实例包括从一个具体值和/或到另一具体值。类似的，通过使用先行词“约”来表达近似值时，可以将具体值理解成另一个实例。

参考附图，本发明涉及液压阻片（hydraulic barrier）材料 10。一个实施例中，液压阻片材料 10 是一种嵌联基体（interlocking matrix），它含有在液态单体吸收或液态单体吸附基材中并与之嵌联的吸水有机聚合物以及吸水粘土，其中，聚合物在制造液压阻片的过程中与基材接触而就地形成（由一种或多种单体聚合而成），以将聚合物及粘土嵌联到基材上。5 优选实施例中，液压阻片材料 10 是有机聚合物分子、聚合物夹层粘土、聚合物夹层粘土类晶团聚体、剥落粘土片以及纤维基材 12 的纤维，最好是无纺布地质织物等的嵌联基体。优选的有机聚合物是吸水聚合物，该聚合物较佳地包括聚丙烯酸的碱金属盐（50-90 摩尔%，相当于 50-90 摩尔 % 的丙烯酸中和）以及聚丙烯酸（10-50 摩尔 %）的混合物。已发现，有机聚10 合物、聚合物夹层粘土类晶团聚体以及粘土片与基材 12 间嵌联，可以使液压阻片材料 10 具有相对较低的透水性同时含有相对较低的有机聚合物量。

进一步发现，与传统的衬垫或液压阻片，特别是地质合成粘土衬垫（GCLs）相比，液压阻片材料 10 能使每单位重量的液压阻片材料的透水性降低。特别是，已发现液压阻片材料 10 的液压传导率为 $1 \times 10^{-9} \text{cm/sec}$ 或更低。而且还发现，与传统的 GCLs 相比，液压阻片材料 10 厚度减少，重量降低，同时获得了更佳的不透水性。液压阻片材料 10 可能特别适用于地质环境应用中，例如吸水、截水及阻水应用。例如，液压阻片材料 10 在地下防水中有特殊应用，例如在地下停车库、商场等地方防止地下水20 侵入；废物填埋；人造水体；其它需要低渗透液压阻片的地质环境应用中。优选的实施例中，有机聚合物是由插入粘土，优选水膨胀粘土中的有机单体聚合而成的。液压阻片材料 10 的制造方法包括首先在地质织物的制造期间，在液体吸着基材或者吸着基材的一个或多个组分例如地质织物的纤维上施加聚合催化剂或聚合引发剂，然后在液体吸着基材中埋25 入可聚合有机单体，就地使可聚合单体聚合形成液压阻片材料 10。

从聚合溶液中将可聚合单体施加到聚合引发基材上，形成浆料 14，聚合溶液是可聚合有机单体与水膨胀粘土例如钠绿土粘土，尤其是钠蒙脱石或钠膨润土粘土的浆料。将浆料 14 埋入多孔基材 12 中，该基材已30 预先进行处理，如接触、浸渍或喷淋处理，从而使基材含有足量聚合催化剂或聚合引发剂以便充分使后续的埋入单体聚合。优选的实施例中，

以来自聚合溶液(聚合浆料)中随后埋入基材的可聚合单体总重量计, 基材 12 至少含有重量百分比为 5% 的聚合引发剂或聚合催化剂。更佳的情况是, 以随后埋入的可聚合单体的重量计, 基材 12 至少含有重量百分比为 10% 的聚合引发剂和/或聚合催化剂。

- 5 较佳的, 在加入粘土 9 之前, 可聚合单体 6 优选与水 7 混合并含有中和剂 8, 例如氢氧化钠, 从而形成浆料 14 形式的聚合溶液, 以便在加入粘土以及随后在粘土中插入部分中和的可聚合有机单体之前, 更容易的引起至少部分可聚合有机单体中和(最佳的是 65-85 摩尔百分比中和)。优选聚合溶液还包括聚合物交联剂 11, 从而在聚合反应后, 部分中和的
- 10 聚合物分子充分交联而具备水不溶性以及吸水率。较佳的, 在加入粘土形成聚合溶液或浆料之前, 将可聚合单体、水、交联剂以及中和剂充分混合形成均匀的溶液, 以便在加入粘土后具有稠度和均匀性。优选的实施例中, 聚合溶液的混合步骤能使聚合溶液基本上是均匀的。

- 可使用任何方法将粘土添加到单体溶液中形成聚合溶液或聚合浆料
- 15 14, 得到所需要的粘土与单体含量, 形成比较粘, 但又能移至聚合引发基材 12 上的浆料 14。另外, 优选在混合期间和/或将浆料埋入液体吸着或多孔基材 12 时将含有粘土的聚合溶液剪切, 以便在将浆料 14 埋入基材 12 之前将部分可聚合单体插入粘土片之间, 较佳的是在将基材 12 与聚合溶液接触之前或接触的同时使粘土片部分剥落。

- 20 浆料 14 的混合程度取决于浆料 14 所需要的性质而有所变化。例如, 粘土可以简单的与聚合溶液混合而无需考虑所得浆料 14 的混合程度或均匀性。优选进行混合操作时使浆料 14 在随后的将浆料 14 埋入含有催化剂或引发剂的多孔基材 12 之前混合剪切。优选的实施例中, 形成浆料所采用的混合步骤要能使浆料 14 基本均匀。

- 25 任何能将粘土与单体混合, 使浆料 14 获得理想的性质的混合器 16 以及混合方法都可以采用。因此, 优选的实施例中, 任何能将粘土与聚合溶液混合, 并能使所得浆料 14 基本均匀的混合器 16 与混合过程都可以采用。而且, 混合步骤可以使用足够时间使浆料 14 获得理想的性质。优选的实施例中, 混合时使用足够的时间使粘土与聚合溶液混合, 从而
- 30 使所得浆料 14 基本均匀。优选使用最少量的水来获得均匀的浆料, 同时生产的浆料能通过机械传递或泵送转移到基材 12 上, 以便将浆料埋入基

材中。如图 1 所示, 优选实施例中, 使用活塞泵总成 30 的活塞 32 将高粘性的浆料转移到液体吸着基材上用于埋入步骤。若浆料太粘而不能泵送, 可以使用传送带, 优选浆料覆盖区宽度与基材 12 的宽度相等的传送带将浆料移至基材 12 上。

- 5 如上所述, 单体埋入步骤包含将可聚合有机单体/粘土浆料与基材 12 混合的过程。

优选实施例中, 浆料 14 以约 30,000 厘泊至 80,000 厘泊的粘度, 更佳的则是 40,000 至 60,000 厘泊的粘度埋入在含有催化剂的液体吸着基材 12 中, 从而使浆料 14 能被吸收和/或吸附在基材 12 的组分之内或组分之间。浆料 14 至少进入部分厚度的基材 12。基材 12 的组分内部或组分之间可以埋入任意量的浆料 14, 只要埋入的单体能足以使单体与粘土能在基材的组分如纤维之间或内部混合吸着, 以便使单体在至少部分厚度的基材内部聚合形成液压阻片材料 10。而且, 如果所得的吸收聚合物与粘土能在多孔基材 12 的至少部分厚度内粘合或嵌联, 则埋入的程度即埋入量就是足够的。

15 较佳地, 埋入步骤包括将基材 12 与浆料 14 相结合, 从而使浆料 14 能在至少部分厚度的基材 12 中均匀分布。优选将浆料 14 充分混合, 更佳的则是使其基本均匀, 从而使得将浆料 14 与基材 12 的结合也能使单体、单体夹层粘土以及剥落粘土片分布在基材 12 所需要的厚度中。更佳的情况是, 浆料分布在多孔基材 12 的整个厚度中, 从而可以得到相对均匀的液压阻片材料 10。

如前所述, 多孔基材 12 可以是适用的任何与单体以及聚合浆料 14 中所含其它任何组分相容的多孔材料或物质。可以使用任何能接受并保留至少部分聚合催化剂或聚合引发剂以及随后的聚合单体与粘土的多孔基材, 以便在单体聚合时形成液压阻片材料 10。更佳的情况是, 多孔基材由含有许多纤维的纤维基材 12 构成。任何能在单体聚合时形成液压阻片材料 10 的纤维基材 12 都可以使用。

30 优选实施例中, 基材 12 是一种地质织物材料。可以使用任何织物或无纺布地质织物材料都可以使用, 以无纺布材料较佳。而且, 地质织物材料可以具有任何能提供所需要的液压阻片材料 10 的形状。然而, 优选实施例中, 纤维基材 12 基本上是至少含有一层地质织物材料的平面薄片。

优选实施例中，埋入步骤包括将含水量为 50%重量的浆料 14、接着是单体与粘土埋入含有引发剂或催化剂的纤维基材 12 的纤维之间。埋入步骤可以采用任何方式任何装置，将高粘性的浆料 14 埋入在基材 12 的组分例如纤维之间和/或吸收在其组分的内部。换句话说，浆料 14 可以埋入在纤维基材 12 的纤维的空隙之间和/或吸收在纤维内部，和/或被基材 12 的纤维吸收。例如，可以通过真空、洗擦、辊碾、液压装填、压滤或喷淋将浆料 14 埋入在纤维基材 12 的纤维之间。如果纤维本身是吸水性的，单体也会被吸收到纤维中。

优选的实施例中，至少有部分浆料 14 埋入在纤维基材 12 的纤维之间的空隙中。浆料 14 没有埋入的残余部分可以分散在纤维基材 12 的纤维中或分布在纤维中提供浆料 14 的涂层。任何能足以使随后的单体聚合的浆料 14 的埋入量都是可以接受的。

优选实施例中，将大部分或主要比例的浆料 14 埋入在基材 12 中，同时可以选择少部分浆料 14 分散或分布在基材 12 的上部。优选分布在基材 12 上部的任何浆料 14 其厚度小于约 2.0mm，更佳的则是小于 1.0mm，最佳的则是小于 0.50mm。

而且，优选实施例中，浆料 14 是通过向纤维基材 12 施加压力而埋入纤维基材 12 的纤维之间的。如下列进一步说明中所述，优选实施压力的方向基本与纤维基材 12 的平面垂直。可以使用任何方式、任何方法或者任何设备施加压力，在纤维基材 12 的纤维之间埋入所需含量的浆料 14。

例如，可以使用如图 1 所示的至少一对压力滚轴 18 对纤维基材 12 施加压力。另外，也可以利用真空向纤维基材 12 施加压力。

埋入步骤之后，制造过程包括引发单体聚合形成液压阻片材料 10 的步骤。单体聚合的引发可以使用能够并适于将单体聚合形成具有理想性质及特性的液压阻片材料 10 的任何方式、任何方法、设备或装置。优选在埋入步骤后，在连续烘箱中加热单体引发单体聚合。较佳的，加热过程要能充分干燥液压阻片，使得以液压阻片 10 的日重 (day weight) 计，湿气重量百分含量小于 15%，更佳的则是约为 7-12%。

加热步骤可以在任何高于水的沸点的温度进行，从而使单体聚合形成液压阻片材料 10。然而，取决于所得液压阻片材料 10 所需要的特性及性质，加热步骤的温度可以有所变化。已发现，优选至少将浆料 14 加热

至 100°C (212°F), 更佳的则是 149°C 至 288°C, 最佳的则是 177°C 至 288°C, 尤其是约为 204°C 至 260°C。最优选的实施例中, 将浆料 14 加热至约 232°C 至 260°C 之间。

可以使用能将浆料 14, 以及随后的单体加热至所需要的温度, 使单体在埋入基材 12 中的同时聚合并且不会熔化基材 12 或以其他方式使基材 12 降解的任何加热器 34 以及加热过程。而且, 可以加热足够时间形成具有理想的阻水性的液压阻片材料 10。例如, 加热步骤的时间可以在 30 秒至 2 小时之间。然而, 取决于加热过程的长短及加热温度, 加热过程所聚合的单体量会有所不同, 这将影响到所得液压阻片材料 10 的特性或性质。而且, 已发现聚合反应的持续时间即加热步骤的进行时间与聚合温度成反比。

根据本发明的制造方法的优选实施例, 其重要优势在于在将聚合浆料埋入在基材 12 之前, 基本上不发生单体的聚合, 大部分聚合反应都在聚合步骤即加热步骤中进行, 这是因为聚合催化剂或聚合引发剂一直到单体埋入基材 12 之前都是与单体分离的。因此, 优选实施例中, 在将浆料 14 埋入在含有引发剂或催化剂的纤维基材 12 的纤维之间之前, 基本不发生单体聚合。因此, 在加热步骤之前, 直到单体埋入装有引发剂或催化剂的基材中之前, 单体都不会聚合。在单体埋入步骤之前抑制单体聚合是本发明的制造方法的一个重要优势。同时, 取决于液压阻片材料 10 的应用场合, 液压阻片材料 10 也可选择地包括覆盖薄片和/或载体薄片(未示出)。具体而言, 优选将覆盖薄片应用在基材 12 的至少一侧, 在优选实施例中覆盖材料是一种地质织物材料。

优选实施例中, 基材 12 可以是任何吸水性或吸附水的薄片材料。而且, 基材 12 优选具有大量纤维的纤维基材。更佳的是, 纤维基材 12 是一种地质织物材料。可以使用与液压阻片材料 10 所需要的应用相容的、并能为液压阻片材料 10 提供理想的阻水性的包括织布以及无纺布地质织物在内的、具有任何重量、由任何耐聚合温度的材料形成的地质织物材料。然而, 优选地质织物材料的单位重量在 0.05 到 0.80kg/m² 之间, 更佳的在 0.10 到 0.40kg/m² 之间, 最佳的则在 0.10 到 0.20kg/m² 之间。

而且, 地质织物材料可以具有任何形状, 只要这种形状能为所需要的液压阻片材料 10 提供任何尺寸或形状以使其适用于任何需要防止大量

水接触的区域。优选实施例中，纤维基材 12 基本上是一个含有至少一层地质织物材料的平面薄片。因此，如上所述，优选的单体埋入步骤中，施加压力的方向基本上与地质织物材料 12 的平面垂直。优选实施例中，纤维基材 12 含有一层地质织物材料，例如由 Amoco 公司生产的 PETROMAT 4597, PETROMAT 4551 或 PETROMAT 4506，或者更佳的是，含有由 Foss, Inc.生产的聚酯材料 GEO-4-REEMAY 60，其厚度为 2mm；或者由 CUMULUS 公司生产的另一种厚度为 5mm 的聚酯材料 25WN040-60。

优选实施例中，聚合水溶液包括水、可聚合有机单体以及水膨胀粘土。可以使用任何能聚合得到吸水性有机聚合物的有机单体。然而，优选的有机单体具有下列结构式：



其中 R 选自碱金属、H、CH₃、CH₂CH₃、CH(CH₃)₂ 或其混合物。

优选实施例中，单体选自丙烯酸、丙烯酸碱金属盐，例如丙烯酸钠，特别是它们的混合物，以可聚合丙烯酸单体的总摩尔数计，其中有 50-90 摩尔百分数的丙烯酸碱金属盐以及 10-50 摩尔百分数的丙烯酸，更佳的则是约含有 65-85 摩尔%丙烯酸碱金属盐以及 15-35 摩尔%的丙烯酸。

已发现，为足以能最有效的得到理想的液压阻片材料 10，而且单体聚合后几乎不需要干燥，以浆料中单体、中和单体以及粘土的总重量计，埋入在基材中的有机单体(或者聚合物)与粘土的重量比应当在 1:1 与 1:5 之间，优选 1:1 与 1:4 之间，最佳的范围则在 1:2 与 1:4 之间。

本发明的发明能用于在任何多孔基材尤其是片材中加载单体/粘土浆料，其中，聚合物是通过预先在多孔基材中预添加了足量聚合催化剂和/或聚合引发剂，从而使可聚合单体与基材 12 接触时完全聚合而不会使单体过早聚合而得到的。

较佳的聚合溶液还包括用于单体的交联剂。可以使用任何与有机单体相容、能够且适于使有机单体交联的交联剂。然而，交联剂优选自苯酚甲醛、对苯二醛、N,N'-亚甲基双丙稀酰胺(MBA)或其混合物。优选实施例中，交联剂包括 N,N'-亚甲基双丙稀酰胺。

可以使用足以使单体交联达到所需要的交联度的任意量的交联剂或任意交联剂与单体比。然而，如上所述，交联剂的实际用量或比例也会

有所变化，取决于液压阻片材料 10 所需要的包括吸水能力(WAC)在内的特性或性质，以及其它因素。例如，已发现，随着交联剂与单体比例的增加，所得吸收聚合物的水溶性则会降低。然而，另外随着交联剂与单体比例增加，所得吸收聚合物的 WAC 则会降低。因此，必须使包含液压阻片材料 10 的吸收聚合物的 WAC 与水溶性达到平衡。一实施例中，浆料 14 中含有的交联剂与单体的重量比小于约 1:100，优选 1:1000 到 1:100 之间，更佳的范围是在 1:750 到 1:250 之间，最佳的范围是在 1:600 到 1:400 之间。

而且，聚合溶液优选酸性溶液。具体而言，聚合溶液的 pH 值优选小于 7。聚合溶液的 pH 值可以用任何方式、用能得到酸性溶液并与聚合溶液中含有的组分相容的任何物质或化合物进行调节。然而，较佳的聚合溶液进一步包含足量苛性化合物来中和 50-100 摩尔%，更佳的则是 50-90 摩尔%的单体，如丙烯酸，它就地形成中和聚丙烯酸盐，最佳的是中和 65-85 摩尔%。

任何至少能部分中和单体或形成的聚合物的苛性化合物都可以使用。较佳的，苛性化合物选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵或其混合物。优选实施例中，苛性化合物是氢氧化钠。

如前所示，优选在聚合溶液中添加一定量的水膨胀粘土形成浆料 14。可以使用任何如上所述在水中水合、并在与聚合溶液形成浆料 14 之后能与可聚合单体形成夹层结构的水膨胀粘土。优选的粘土选自蒙脱石、滑石粉、绿脱石、laponite、贝得石、铁-滑石粉、锂蒙脱石、锌蒙脱石、富镁蒙脱石、蛭石或其混合物的水膨胀粘土。优选的水膨胀粘土是绿土粘土，最好是钠绿土粘土，尤其是钠蒙脱石及钠膨润土。以聚合浆料 14 中的可聚合单体的重量计，只要聚合溶液中水膨胀粘土的重量百分含量至少达到 5%，优选至少达到 20%，就可以向聚合溶液中加入其它非水膨胀粘土或填料，如碳酸钙，滑石，云母，蛭石，酸活化粘土(用氢离子取代钠)高岭土、滑石，二氧化硅，二氧化钛，硅酸钙，磷酸钙等。

以聚合浆料中单体、中和单体及粘土的总重量计，有机单体与粘土的具体重量比或相对量以重量百分数计，单体(包括中和剂)选择在约 20% 至约 50%，粘土则在约 50%至约 80%。

最后，如前所述，水性浆料 14 含有一定量的水，优选淡水。根据这

里所说明的优选方法及制品的重要特征，以浆料 14 的总重量计，聚合浆料 14 中水的重量百分含量应小于约 50%，优选小于 45%。以浆料 14 的总重量计，优选浆料 14 中水的含量约在 30%到 50%之间。优选实施例中，以浆料 14 的总重量计，浆料 14 中水的重量百分含量约在 35%到 45%之间，以便使浆料能通过使用活塞 32 泵送。水的重量百分含量小于 20%的浆料可以使用传送带(未示出)传递到基材 12 上并埋入在基材中，同时又能提供足够的水分使单体均匀分布在粘土中。

参考附图，提供了一种装置及方法用于连续生产液压阻片材料 10。首先，将一层含有纤维基材 12 的地质织物材料进给通过装有聚合催化剂或聚合引发剂 20 的槽，再经过一对压榨滚筒 22 除去多余的催化剂和/或引发剂。也可以选择从喷嘴 31 将聚合催化剂和/或聚合引发剂喷淋到基材 12 上。根据优选实施例，基材中聚合催化剂和/或聚合引发剂达到饱和，接着再使用与饱和基材 12 的下表面 33 接触的真空装置 35 对饱和基材 12 的下表面 33 施加真空除去多余的聚合催化剂和/或聚合引发剂，在过程中循环使用。装有催化剂和/或引发剂的纤维基材 12 在除去多余的催化剂和/或引发剂后，再经导轮进入一对水平设置的埋入滚筒 18 中间，在这里浆料 14 被挤(压)到包含催化剂和/或包含引发剂的基材 12 上。

浆料 14 在容器 26 中混合，容器中浆料组分用搅拌器 16 进行混合。一旦在浆料容器 26 中混合并优选进行剪切后，将包括浆料刮刀 17 的搅拌器 16 提出容器 26，容器 26 沿轨道 28 移动，以便使容器 26 直接放置在具有高压、可垂直移动活塞 32 的活塞泵总成 30 的正下方。接着，活塞 32 在容器 26 中向下移动，推动高粘性、低水含量的浆料 14 穿过直径为 8 英寸的柔性导管 29，以便将浆料喷到在压辊 18 之间的 V 形浆料接受槽 39 中。很难推动高粘性的浆料 14 穿过狭窄的导管，因此优选使用直径至少为 4 英寸的导管 29。在埋入滚筒 18 之间，当基材 12 在埋入滚筒 18 之间移动时，浆料 14 沉积到由纤维基材 12 构成的一层地质织物上，纤维基材 12 含有聚合引发催化剂和/或引发剂。如图 1 所示，含有聚合催化剂和/或聚合引发剂的地质织物材料 12 移动时与埋入滚筒 18 接触，滚筒 18 施加压力将浆料 14 埋入在纤维基材 12 的纤维之间。

接着，压埋入浆料 14 的制地质织物穿过加热器或烘箱 34 使单体聚合并使所得聚合物以及粘土与基材 12 嵌连。聚合反应使得所得聚合物及

粘土与地质织物材料的纤维相嵌连。最后形成了液压阻片材料 10。如果需要的话，接着可以将液压阻片材料 10 干燥并卷绕包装。

5 液压阻片材料 10 与水接触会膨胀。已发现，与水接触时，纤维基材 12 的未填充的空隙即间隙会首先充满水合聚合物凝胶。聚合物凝胶的进一步水合会使整个液压阻片材料 10 膨胀。还发现，在 20kPa 的标准有效围力作用下（standard load of an effective confining stress），本发明的液压阻片材料液压传导率要小于或等于约 $1 \times 10^{-9} \text{cm/sec}$ 。而且，液压传导率通常随有效围力的增加而减小。

10 实施例

将含有 354 磅(重量百分数为 11.91%)丙烯酸；1119 磅(重量百分数为 37.65%)钠蒙脱石粘土；314 磅 50%的活性 NaOH 溶液(活性 NaOH 的重量百分数为 5.28%)；1184 磅水(重量百分数为 45.12%，包括 NaOH 中加入的水)以及 0.772 磅(重量百分数为 0.03%)亚甲基双丙稀酰胺(MBA)交联剂的聚合浆料混合。加入 NaOH 的量足以使 80 摩尔百分数的丙烯酸中和。

15 将浆料埋入在厚度为 2mm，基本重量为 0.034 磅/英尺² 的 Foss Inc. 之 GEO-4-REEMAY 60 聚酯织物中，该织物已预浸渍聚合引发剂(含有 16-30%活性过硫酸钠的过硫酸钠溶液)，从而使片材完全饱和，施加真空除去多余的引发剂后，在织物中埋入浆料前，每平方英尺织物含有 2.8 克过硫酸钠引发剂。优选实施例中，织物由每平方英尺织物含有 4 至 14 克过硫酸钠水溶液(28%活性)到每平方英尺织物含有 2.8 克过硫酸钠，接着再在聚合引发织物中埋入每平方英尺 28 克丙烯酸。优选的聚合溶液的湿填量为每平方英尺织物有 232 克浆料。制备了五个不同的样品，每个样品装填有不同重量的浆料，每个样品都在不同的烘箱温度下就地聚合。

25 表 I 所示数据表明，191℃至 232℃这一较低的温度，不管是去离子水渗透性(DI Perm)还是 3.5%NaCl 水溶液渗透性(3.5% Salt Perm)试验得到的不渗透性结果都比较好：

表 I

样品	烘箱温度 摄氏度	装填量 磅/英尺 ²	自由膨胀 (湿重/干重)	DI Perm cm/s	3.5%Salt Perm cm/s
1	191	0.2766	13.307	7.8×10^{-10}	1.70×10^{-10}
2	204	0.2959	12.004	9.06×10^{-10}	2.40×10^{-10}
3	218	0.2823	13.510	1.20×10^{-9}	2.90×10^{-10}
4	232	0.2488	14.362	8.40×10^{-10}	2.60×10^{-10}
5	246	0.2877	14.318	8.30×10^{-10}	6.00×10^{-10}

表 II

对照现有技术

5 ST Bentomat 液压阻片

粘土填充量	去离子水渗透性	盐水渗透性
0.85 磅/英尺 ²	2.60×10^{-9} cm/sec.	5.0×10^{-6} cm/sec.

将根据本发明的液压阻片的透水性(表 I)与典型的现有技术 ST Bentonite 液压阻片的透水性(表 II)进行比较表明, 根据本发明制造的液压阻片的透水性, 尤其是对含盐水溶液的透水性出乎意料的低。与本发明的

10 的液压阻片的组分相比, 现有液压阻片组分中粘土含量约为 3 倍, 允许透过的含盐水溶液要多出 3000 倍。对于去离子水, 含有相当于本发明的组分中 3 倍粘土量的现有液压阻片组分, 它的去离子水的透过量也要比本发明的组分所能透过量多出 3 倍。

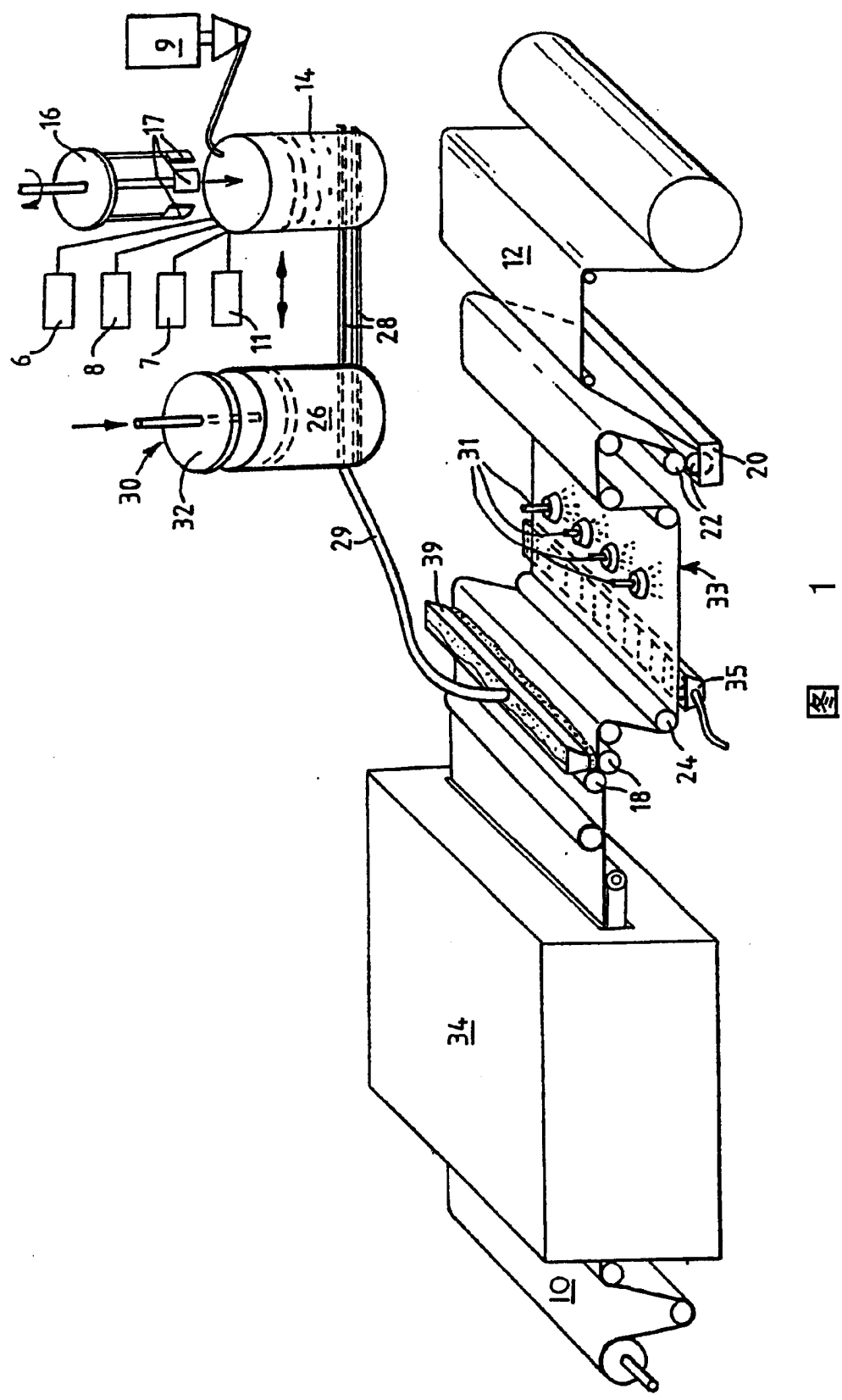


图 1