

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021 年 5 月 27 日 (27.05.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/098505 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 33/02 (2006.01) C08F 220/06 (2006.01)
C08L 75/08 (2006.01) C08F 220/56 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) C08F 222/38 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/126274

(22) 国际申请日: 2020 年 11 月 3 日 (03.11.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201911128522.9 2019年11月18日 (18.11.2019) CN

(71) 申请人: 山东大学 (SHANDONG UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国山东省济南市历下区经十路
17923号, Shandong 250061 (CN)。

(72) 发明人: 李术才 (LI, Shucai); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。刘人太 (LIU, Rentai); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。马晨阳 (MA, Chenyang); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。陈孟军 (CHEN, Mengjun); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。白继文 (BAI, Jiwen); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。王振军 (WANG, Zhenjun); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。张华胜 (ZHANG, Huasheng); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。段少龙 (DUAN, Shaolong); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。田嘉伟 (TIAN, Jiawei); 中国山东省济南市历下

(54) Title: HIGHLY EXPANDABLE GROUTING MATERIAL FOR HIGHLY EFFICIENT SEALING OF WATER GUSHING IN KARST PIPELINES, AND PREPARATION METHOD, METHOD OF USE, AND APPLICATION OF SAME

(54) 发明名称: 一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料及其制备、使用方法和应用

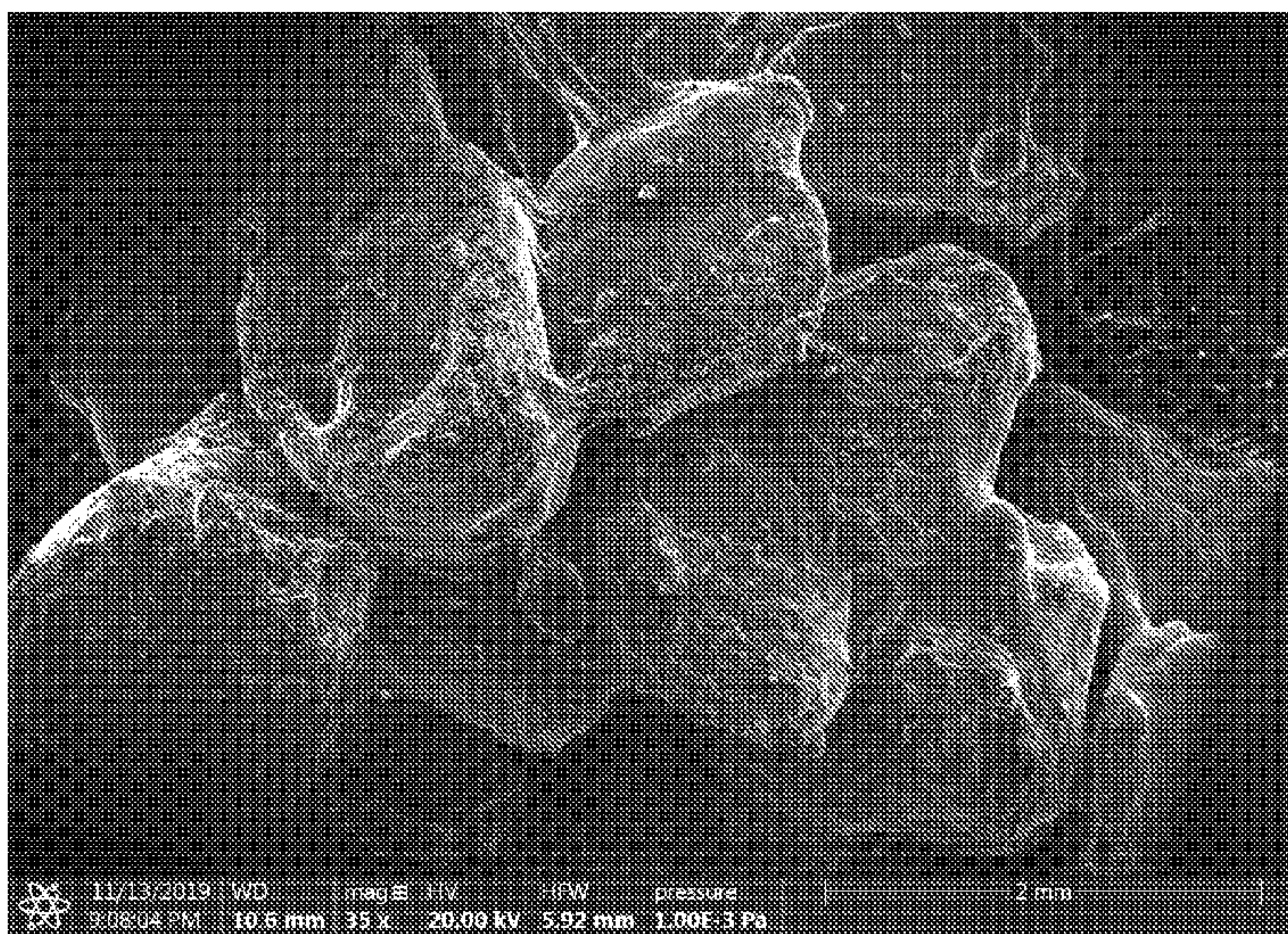


图 6

(57) Abstract: The present invention belongs to the technical field of sealing materials for subterranean engineering, and particularly relates to a highly expandable grouting material for highly efficient sealing of water gushing in karst pipelines, and a preparation method, method of use, and application of same. The grouting material comprises high molecular weight polymer particles A and a cross-linking and curing liquid B. The high molecular weight polymer particles A have an embedded core-shell structure, wherein a primary high molecular weight water-absorbing resin serves as the core, and part of a gelling catalyst adheres to a surface of the core forming the shell, and part of the gelling catalyst penetrates into the core forming an embedded structure. Prior to use, the high molecular weight polymer particles A are stirred in the cross-linking and curing liquid B until sufficiently mixed. The resulting mixed solution can then be injected as a grouting material into fissures in a fracture zone of a rock mass. The grouting material of the present invention can

[见续页]



WO 2021/098505 A1

区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 张咪(ZHANG, Mi); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 张春雨(ZHANG, Chunyu); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 李修浩(LI, Xiuhao); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 盛祥超(SHENG, Xiangchao); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。

(74) 代理人: 济南圣达知识产权代理有限公司(JINAN SHENGDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国山东省济南市经十路17703号华特广场B308室, Shandong 250061 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

efficiently treat high-pressure and large-flow karst water gushing, improve and increase gushing sealing efficiency, and further facilitate major subterranean engineering constructions.

(57) 摘要: 本发明属于地下工程封堵材料技术领域, 尤其涉及一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料及其制备、使用方法和应用。该注浆材料包含高分子聚合物颗粒体A与交联固化液B, 所述高分子聚合物颗粒体A具有镶嵌式核壳结构, 其中, 初级高分子吸水树脂为内核, 胶凝催化剂部分附着在内核表面形成了外壳, 同时, 还有部分胶凝催化剂渗入内核形成镶嵌结构; 使用前将高分子聚合物颗粒体A与交联固化液B搅拌, 使其充分混合; 然后将得到的混合液作为注浆材料注入岩体破碎带的裂隙中, 即可。本发明提出的注浆材料可高效的治理高压大流量岩溶突涌水, 改善并提高涌水封堵效率, 进一步促进我国重大地下工程建设。

一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料及其制备、使用方法和应用

技术领域

本发明属于地下工程封堵材料技术领域，尤其涉及一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料及其制备、使用方法和应用。

背景技术

本发明背景技术中公开的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解，而不必然被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已经成为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

随着社会的快速发展，交通工程发展迅猛，基础设施建设的步伐持续加快，铁路、隧道、公路、矿山等项目日益增多。特别是随着 21 世纪海上丝绸之路的大力实施，我国东部沿海地区对城际、省际交通建设提出了巨大需求。截至 2018 年底，我国建成的公路、铁路隧道数量超过 3 万座，总里程超 3.5 万 km。此外，我国在建隧道线路 5289km，规划隧道线路超过 2.8 万 km。然而我国地形地貌复杂多变，建设中经常穿越岩溶区，由于裂隙、管道、溶洞等不良地质构造极为发育，水力联系通畅，致灾性强，地下工程建设过程中常遭遇突涌水引发的灾难。施工期突涌水、岩层失稳坍塌等灾害对隧道安全构成了重大威胁，造成严重的经济损失、工程停滞、环境破坏，甚至人员伤亡，严重威胁社会稳定与经济发展。

隧道建设过程中突涌水灾害频发的关键问题在于岩溶区隧道突水塌方灾害发生机理极为复杂，对灾害控制技术水平要求极高。虽然国内外相关学者针对不同的工程问题，研发了不同的注浆材料，提出了不同的治理方法。然而岩溶富水区具有水源补充性强、地质构造复杂、水力联通强且呈现压力状态、流量大、流速快等特点，使得现有的注浆材料与治理技术体系缺乏针对性，难以实现上述灾害的有效封堵与加固治理，导致隧道工程建设与工程运营一直处于高风险状态。

本发明的在先专利（授权公告号：CN 109535306 B）提出了一种用于高压大流量岩溶突涌水治理的膨胀高分子注浆材料及制备方法，该注浆材料包括丙烯酸溶液、交联剂、引发剂、表面交联剂、携带液。该膨胀高分子注浆材料具有膨胀倍率高达 101-304 倍、膨胀速率可调、环保无污染、对岩溶涌水具有高效封堵治理效果的技术优势，显著提高了地下工程突涌水治理效率。然而，本发明人在后续的进一步研究中发现：尽管这种膨胀高分子注浆材料堵水依靠丙烯酸树脂颗粒遇水迅速膨胀，颗粒体积迅速增长，颗粒相互挤压，形成封堵体进而实现涌水封堵，但是，该专利明确指出该灌浆材料的携带液只具有携带运输丙烯酸树脂颗粒的效果，并不能与颗粒本身反应，综上，该携带液不具有使丙烯酸树脂颗粒交联固化的能力。

发明内容

针对上述现有技术中存在的问题，为了进一步提高注浆材料对岩溶突涌水的封堵效果，本发明提出了一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料及其制备、使用方法和应用。本发明通过研究高聚物结构与性能的关系，运用分子结构设计理论，分别从遇水膨胀倍率、耐盐性能、胶凝固化速率、突涌水封堵性能等角度设计丙烯酸树脂颗粒及携带液（下文称为交联固化液）的组成和结构。本发明提出的注浆材料可高效的治理高压大流量岩溶突涌水，改善并提高涌水封堵效率，进一步促进我国重大地下工程建设。

本发明的第一目的，提供一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料的制备方法。

本发明的第二目的，提供上述方法制备的超高膨胀注浆材料。

本发明的第三目的，提供上述方法制备的超高膨胀注浆材料的使用方法。

本发明的第四目的，提供上述制备方法制备的超高膨胀注浆材料的应用。

为实现上述目的，具体的，本发明公开了下述技术方案：

首先，本发明公开一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料的制备方法，包括如下步骤：

(1) 在丙烯酸溶液中加入交联剂，然后加入含亲水基团的活性物质进行聚合反应，得到前驱体；这种合成方法为静态溶液聚合法，这种方法是将聚合单体和交联剂等添加剂配成溶液，再置于一定温度下反应，操作简单、成本低。

(2) 在步骤(1)中得到的前驱体中加入引发剂，升温反应后得到胶状聚合物，将所述胶状聚合物绞碎后烘干，得到初级高分子吸水树脂颗粒。

(3) 将胶凝催化剂均匀喷洒到所述初级高分子吸水树脂颗粒上，然后干燥，从而在胶凝催化剂表面通过交联形成了具有催化交联固化液 B 形成凝胶的壳结构，且部分胶凝催化剂渗入初级高分子吸水树脂颗粒中，得到具有镶嵌式核壳结构的高分子聚合物颗粒体 A；

所述胶凝催化剂为聚乙二醇(PEG)、对二邻氯苯胺甲烷(MOCA)和聚醚多元醇的组合物；所述交联固化液 B 为能够与水反应的物质。

进一步地，步骤(1)中，所述丙烯酸溶液的质量分数为 10-80%。高分子聚合物颗粒的合成过程是一种自由基共聚反应，反应过程中放出大量的热；随着单体浓度的增加，反应速率随之加快，反应放出的热量就越不容易散发，导致反应的自加速效应越明显，高分子聚合物颗粒在合成过程中容易产生爆聚，使聚合物分子链变短，从而影响高分子聚合物颗粒的吸水性能。当单体浓度低于 10%时，难以聚合形成凝胶，并且由于过量水溶性物质的存在，会对聚合物颗粒的凝胶强度产生不利影响，且会增加生产能耗，因此，本发明推荐丙烯酸溶液的质量分数为 10-80%。

应当理解的是，也可以根据实际情况，在上述范围的基础上适当增大或者减小丙烯酸溶液的质量分数，例如 10.01%、10.1%、80.01%或者 80.1%等，其仍然落入本发明的保护范围内。除此之外，后续涉及的其他组分、原料等的添加量，工艺参数等也可以根据实际情况进行调节，此后不再赘述。

进一步地，步骤(1)中，所述含亲水基团的活性物质包括：淀粉、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、丙烯酰胺等中的任意一种或者几种的混合物，或者上述几种物质的溶液中的任意一种或者几种的混合物，如淀粉溶液、聚乙烯醇溶液等。这些原料来源丰富、价格低廉，而且具有优异的吸水性能。同样地，也不排除本发明在先专利(授权公告号：CN 109535306 B)中提及的纤维素系高分子吸水树脂作为含亲水基团的活性物质，如：羟乙基纤维素、甲基纤维素或羧甲基纤维素等。

进一步地，步骤(1)中，所述交联剂包括 N,N-亚甲基双丙烯酰胺、二乙烯基苯、异氰酸酯、双季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇四酯中的任意一种或多种的组合物。

进一步地，步骤(1)中，所述交联剂的添加比例为步骤(1)中丙烯酸质量的 0.3-2%。实验表明：交联剂的种类和交联度对高分子聚合物颗粒的吸水倍率有较大的影响，对于同一种交联剂而言，随着交联剂用量的增多，高分子聚合物颗粒的吸水能力反而降低，但是凝胶强度升高。从提高高分子聚合物颗粒吸水倍率的角度来考虑，在保证高分子聚合物颗粒能够合成的前提下，推荐尽可能降低交联度，因此，本发明将交联剂的用量控制在 0.3-2%之间。

进一步地，步骤(2)中，所述引发剂为无机过氧化物引发剂，例如，过硫酸钠、过硫酸钠钾、过硫酸铵等。引发剂一般是带有弱键、易分解成活性种的化合物，又称自由基引发剂，指一类容易受热分解成初级自由基的化合物。

进一步地，步骤(2)中，所述引发剂用量为添加比例为步骤(1)中丙烯酸质量的 0.1-0.7%，此时的引发反应速率较为合适。

步骤(2)中,所述聚合反应的温度为65-90℃,反应时间为23-119min。

进一步地,步骤(2)中,所述干燥的条件为:在100-200℃下通风干燥20-120min。烘干温度高于200℃时,高分子聚合物颗粒不稳定,得到的高分子聚合物颗粒A容易泛黄,烘干温度过低,所需的烘干时间过久,影响生产效率。

进一步地,步骤(3)中,所述胶凝催化剂中聚乙二醇(PEG):对二邻氯苯胺甲烷(MOCA):聚醚多元醇的质量比依次序为(1-5):(1-5):(2-5)。

优选地,将胶凝催化剂配置成水溶液;便于进行均匀喷洒在初级高分子吸水树脂颗粒表面。

进一步地,将胶凝催化剂配置成质量分数为50-90%的水溶液。若胶凝催化剂溶液质量分数低于50%,延长烘干时间,增加能耗,胶凝催化剂溶液质量分数高于90%,会造成胶凝催化剂难以均匀的渗透进每个颗粒表面。

进一步地,步骤(3)中,所述胶凝催化剂溶液用量占颗粒总质量的1-10%。胶凝催化剂的作用是使高分子聚合物颗粒A吸水膨胀后促进交联固化液B与水的反应进程,加速胶凝反应进程,提高涌水封堵效率。

其次,本发明提供另一种用于制备所述前驱体的方法,和前述制备方法的区别在于:步骤(1)中制备前驱体时,首先用碱液对丙烯酸进行不完全中和,得到含有丙烯酸的不完全中和液,采用该不完全中和液与交联剂混合后,再与含亲水基团的活性物质进行聚合反应,得到前驱体。

进一步地,可以选择在冰水浴中缓慢地向丙烯酸溶液中加入碱液进行中和。

进一步地,所述不完全中和液的中和度控制在60-90%。试验表明,当中和度过低时,反应生成的凝胶粘度太大,难以绞碎进行后续操作。中和度过高时,体系中羧酸盐浓度过高,反应速率下降,产物交联度变低,水溶性增强,易导致产物吸水倍率下降。

所述碱液包括氢氧化钠、氢氧化钙、氢氧化钾中的任意一种或者几种的混合物。

进一步地,所述碱液质量分数控制在10-60%之间,因为碱液浓度太高会造成丙烯酸溶液与碱液迅速反应,放出大量热,不利于生产人员操作,影响生产效率。碱液浓度太低,会使得碱液加入量过大,形成的胶状聚合物含水量过高,难以烘干,增加生产能耗。

中和度,是指中和反应进行的程度,在本发明中,是利用碱液使丙烯酸被中和掉一部分,例如,丙烯酸溶液中10%的丙烯酸单体被中和,即中和度为10%。改变丙烯酸中和度,可以使树脂中亲水性不大相同的两种基团-COOH和-COONa的比例发生变化,从而影响产物吸水性能。从反应动力学来考虑,丙烯酸活性比丙烯酸钠高,若中和度较低,酸度较高,聚合反应不易控制,产物中低分子聚合物较多,吸水倍率较低,中和度过高时,分子间发生了氢键交联反应,形成致密的网状结构,从而使得产物吸水倍率下降,因此,本发明推荐将不完全中和液的中和度保持在40-90%之间。

再次,本发明公开所述交联固化液B的制备方法,包括如下步骤:

S1、聚醚多元醇脱水:将聚醚多元醇和增塑剂混合均匀后,在真空加热条件下进行脱水,完成后冷却,即得脱水聚醚多元醇,放入干燥的容器内密闭保存备用。

S2、合成预聚体:在加热条件下将多异氰酸酯滴加至所述脱水聚醚多元醇中,完成后升温进行聚合反应,达到反应终点后降温出料,将得到的预聚体保存在密封干燥的容器中。

S3、在所述预聚体中加入稀释剂,搅拌均匀,即得到交联固化液B。

进一步地,步骤S1中,所述真空加热条件为:在110~120℃、真空度-0.08~0.1MPa条件下脱水2.5-4h,完成后冷却至50℃以下。

进一步地,步骤S1中,所述聚醚多元醇为二官能度或三官能度的低分子量亲水型聚醚。例如:

聚氧化丙烯二醇 N204、聚醚多元醇 N220、聚醚多元醇 N240、聚醚多元醇 N310、聚醚多元醇 505S。二官能度或三官能度的低分子量亲水型聚醚粘度低，流动性好，成品韧性好弹性高，不仅可以防水能力，优异的弹性形变性能可以大大减少防水过程中因为形变而引起的破损。

进一步地，步骤 S1 中，所述增塑剂包括邻苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯等中的任意一种或者多种的混合物。

进一步地，步骤 S1 中，所述聚醚多元醇和增塑剂的添加质量比为 2.94-5.88：1-2.05。

进一步地，步骤 S2 中，所述的异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯（TDI）或多亚甲基多苯基多异氰酸酯（PAPI）或二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）或其组合。

进一步地，步骤 S2 中，所述加热条件为加热至不超过 50℃，并控制温度恒定且滴加在 30min 内完成，滴加完毕，搅拌均匀。

进一步地，步骤 S2 中，所述升温进行聚合反应的温度为 80~85℃。可选地，每隔 30min 取样测定-NCO 的%含量，直到该含量基本不变时即为反应终点。

进一步地，所述-NCO%控制在 7-12%时为反应终点，随着体系中-NCO%含量的增大，黏度逐渐变小，凝胶时间变快，包水量下降，这是因为随着-NCO%含量的增加，体系硬段含量增加，软段含量减少，相应的亲水基团减少，包水量下降。若继续增加-NCO%含量至 12%以上，浆液与水反应比较剧烈，反应速率很快，易造成聚合物颗粒 A 未来得及完全膨胀，交联固化液 B 已反应形成凝胶，降低了材料的膨胀性能。因此，本发明优选配方为将反应体系的-NCO%含量控制在 7-12%之间。

进一步地，步骤 S3 中，所述的稀释剂为丙酮，优选地，所述稀释剂的添加量为预聚体质量的 15-35%，更优选为 25-35%。随着丙酮用量的增加，反应所得浆液黏度随之降低，在 15~35%之间黏度下降幅度较大，继续加入丙酮，浆液黏度仍下降但趋势较缓；包水量随着丙酮用量的增加先增大后减小，总体变化较小；随着丙酮用量的增多，凝胶时间随之延长，凝胶体的抗压强度有一定程度的减弱。因此，本发明采用上述范围内的稀释剂作为交联固化液 B 的溶剂时得到的注浆材料的总体性能更好。

再其次，本发明公开上述制备方法得到的超高膨胀注浆材料，其特点是：该注浆材料包含高分子聚合物颗粒体 A 与交联固化液 B，所述高分子聚合物颗粒体 A 具有镶嵌式核壳结构，是一种聚丙烯酸系列的高分子吸水树脂，其中，步骤（2）得到的初级高分子吸水树脂为内核，步骤（3）加入的胶凝催化剂部分附着在内核表面形成了外壳，同时，还有部分胶凝催化剂渗入内核形成镶嵌结构。

这种镶嵌式核壳结构的技术优势是：进行渗透后才能在后续膨胀后使催化剂的保有量足够用于催化，而如果仅仅是附着在内核表面，在聚合物颗粒体 A 膨胀后表面积急剧增大，导致无法提供足够的催化剂用于催化与高分子聚合物颗粒体 A 表面大量接触交联固化液 B 进行充分反应。而且剧烈的表面膨胀也可能导致部分催化剂脱落造成损失，进一步加剧了催化剂的减少。因此，通过将部分胶凝催化剂渗入内核形成镶嵌结构，可以起到预存和补充催化剂的作用。

再其次，本发明提供一种所述超高膨胀注浆材料的使用方法，具体为：使用前，所述高分子聚合物颗粒体 A、交联固化液 B 分开存放；使用时，将高分子聚合物颗粒体 A 与交联固化液 B 搅拌，使其充分混合；然后将得到的混合液作为注浆材料注入岩体破碎带的裂隙中，即可。

高分子聚合物颗粒体 A 迅速吸水膨胀，体积膨胀高达原来的 200 倍以上，交联固化液 B 与破碎带中的水及高分子聚合物颗粒表面的水反应，有效的把膨胀后的高分子聚合物颗粒体 A 粘结起来，更加牢固的与把高分子聚合物颗粒体 A 与地层中的破碎岩体粘结在一起，形成凝胶固结体，实现富水破碎带的突涌水治理，有效的解决注浆材料在涌水条件下难以留存的技术难题。

进一步地，所述高分子聚合物颗粒体 A、交联固化液 B 的质量比为（1-3）：（1-5）。

进一步地，使用前可根据工程需要，在所述交联固化液 B 中添加催化剂或缓凝剂，控制交联固化液 B 遇水后凝固速率。

进一步地，所述催化剂由间甲苯二胺，三亚乙基二胺和二月桂酸二丁基锡的复配而成。优选地，间甲苯二胺：三亚乙基二胺：二月桂酸二丁基锡的比例依次序为 1-2：1-2：2-4。胺、锡催化剂存在着“协同效应”，即叔胺类催化剂和有机锡催化剂在共同使用时催化效果会比使用单类催化剂更强。

进一步地，所述催化剂的添加量为交联固化液 B 质量的 2-5%。不同的涌水地质环境对浆液的性能有不同的要求，尤其对于高压大流量突涌水而言，需要浆液具有较快的凝结速率，但对于宽大裂隙涌水治理而言，浆液需要扩散到地层深处。因此不同的地质环境对浆液的凝结时间提出了不同要求。为了实现浆液凝固时间可控，本发明通过调节催化剂用量，实现控制浆液的固结速度。

进一步地，所述缓凝剂为有机弱酸类化合物；例如酒石酸、柠檬酸等。交联固化液 B 反应活性较高，反应速率较快，则通常在十几秒钟就可以凝胶，基于此，在一些情况下，为了提高浆液在地层中的渗透半径，依据工程需要延长浆液凝胶时间，加入一定量的缓凝剂是必不可少的。

进一步地，所述缓凝剂用量控制在 8-12% 之间，交联固化液 B 凝胶时间在几十秒到几百秒之间可调。

最后，本发明公开所述超高膨胀注浆材料在建筑工程领域的应用，尤其在岩溶突涌水封堵中的应用。

与现有技术相比，本发明取得了如下有益效果：

(1) 高分子聚合物颗粒 A 在遇水后体积迅速膨胀，体积增长为原来膨胀倍率高达 55-204 倍甚至以上，颗粒表面的催化剂暴露出来，有效促进交联固化液 B 与破碎带中的水的胶凝反应进程，有效的把膨胀后的高分子聚合物颗粒体 A 粘结起来，形成凝胶固结体，实现富水破碎带的突涌水治理。

(2) 相比于本发明的在先专利（授权公告号：CN 109535306 B），交联固化液 B 不仅起到悬浮和携带高分子聚合物颗粒 A 的作用，还可在高分子聚合物颗粒 A 表面催化剂作用下与地层中的水发生反应，有效的把膨胀后的高分子聚合物颗粒 A 粘结起来，更加牢固的与把高分子聚合物颗粒 A 与地层中的破碎岩体粘结在一起，形成具有弹性的固结体，实现富水岩溶区的突涌水治理，有效的解决注浆材料在涌水条件下难以留存的技术难题。

(3) 本发明材料凝结时间稳定可控，采用本发明材料，在浆液凝结方面可以根据工程需要进行有效调控，保证浆液具有良好的可操作性和工程适用性。

(4) 本发明的制备的超高膨胀高分子注浆材料实现了多组分材料充分复合，达到了各组分超叠加效应的目的，达到了有效封堵富水岩溶区涌水的效果。而且这种注浆材料具有操作便捷、更加安全的技术优势。

附图说明

构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本申请的进一步理解，本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请，并不构成对本申请的不当限定。

图 1 为本发明实施例 1 制备的高分子聚合物颗粒体 A 的实物效果图。

图 2 为本发明实施例 1 制备的交联固化液 B 的实物效果图。

图 3 为本发明实施例 1 制备的高分子聚合物颗粒 A 与交联固化液 B 配置成的膨胀高分子注浆材料的实物效果图。

图 4 为图 3 所述的膨胀高分子注浆材料遇水膨胀后的实物效果图。

图 5 为本发明实施例 1 制备的高分子聚合物颗粒体 A 的 SEM 图。

图6为本发明实施例1制备的高分子聚合物颗粒体A交联形成的固结体的SEM图。

具体实施方式

应该指出，以下详细说明都是例示性的，旨在对本申请提供进一步的说明。除非另有指明，本文使用的所有技术和科学术语具有与本申请所属技术领域的普通技术人员通常理解的含义。

需要注意的是，这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式，而非意图限制根据本申请的示例性实施方式。如在这里所使用的，除非上下文另外明确指出，否则单数形式也意图包括复数形式，此外，还应当理解的是，当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时，其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

正如前文所述，针对现有技术中存在的问题，为了进一步提高注浆材料对岩溶突涌水的封堵效果，本发明提出了一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料及其制备、使用方法；下面结合附图和具体实施方式对本发明进一步说明。

实施例1

一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料的制备，包括如下步骤：

1、高分子聚合物颗粒体A的制备：

(1) 丙烯酸中和阶段：首先用冰水配置质量分数为10%的丙烯酸溶液36份及20%的丙烯酰胺共聚体溶液5份，加入质量分数10%的碱液12份，得到中和度为60%的丙烯酸溶液。

(2) 引发聚合反应阶段：将0.072份交联剂N,N-亚甲基双丙烯酰胺配置成质量分数为50%的溶液，加入到步骤(1)配置好的丙烯酸中和液中，并均匀搅拌1h，然后加入由0.025份过硫酸钾配置的质量分数为50%的引发剂溶液，升温到80℃，反应23min，生成胶状聚合物。

(3) 干燥粉碎阶段：将步骤(2)得到的胶状聚合物绞碎，然后置于干燥炉中于100℃烘干至恒重，并粉碎筛分颗粒，得到初级高分子吸水树脂颗粒。

(4) 将5份交联固化液B的胶凝催化剂（聚乙二醇：对二邻氯苯胺甲烷：聚醚多元醇质量比依次为2:1:2）配置成质量分数为50%的溶液，均匀喷洒到步骤(3)得到的初级高分子吸水树脂颗粒上，然后置于160℃烘箱里再次鼓风干燥，得到高分子聚合物颗粒A，备用。

2、交联固化液B的制备：

(1) 聚醚多元醇脱水：将50份聚氧化丙烯二醇N204（羟值255mgKOH/g，官能度为2）和17份邻苯二甲酸酯加入装有搅拌器、温度计的容器中加热并开动搅拌，升温并抽真空，在110℃、真空度-0.08MPa条件下脱水3h，然后冷却至50℃以下，放入干燥的容器内密闭保存备用。

(2) 合成预聚体：在干燥的三口瓶中准确加入脱水后的聚醚多元醇100份，升温到50℃，开动搅拌，缓慢地滴加28份甲苯二异氰酸酯（TDI），控制温度使滴加在30min内完成。滴加完毕，搅拌均匀后，升温到80℃反应，反应期间每隔30min取样测定-NCO%含量（用盐酸-二正丁胺法检测），直到-NCO质量%含量稳定在7.0%，即反应终点。降温出料，所得预聚体保存在密封干燥的容器中。

(3) 取步骤(2)合成的预聚体80份，加入丙酮稀释剂20份，加入甲苯二胺：三亚乙基二胺：二月桂酸二丁基锡=1:1:2的催化剂4份，搅拌均匀，即得到交联固化液B。

将本实施例制备的高分子聚合物颗粒A与交联固化液B按质量比为1:1混合均匀，制得膨胀高分子注浆材料，对其各项性能指标进行测试，结果如表1.1-1.3所示。

高分子聚合物颗粒A膨胀倍率测试方法为（其他实施例采用同样的方法）：取高分子聚合物颗粒A1g装入400目纱网中，浸入水溶液中，待材料充分吸水膨胀后，用滤纸滤干表面的残余水分，并记录其吸水质量变化情况。溶胀比 S_w （单位：(g/g)）由下式计算：

$$S_w = \frac{M_n - M_0}{M_0} \times 100\%$$

其中 M_0 和 M_n 分别为干燥的和吸水后的高分子聚合物颗粒 A 的质量。

交联固化液 B 与十倍水反应,平均胶凝时间测试方法（其他实施例采用同样的方法）为：准确称取 10g 交联固化液 B 于烧杯中，加入 100ml 水，记录加入水时的时间 t_1 ，并迅速搅拌均匀（约 10s）后静置，得到白色乳浊液，之后用玻璃棒不断探测粘度的变化。当玻璃棒离开液面出现拉丝现象时，视该试样已经胶凝化，记录时 t_2 ，胶凝时间 $t=t_2-t_1$ ，多次实验取平均值作为 B 与十倍水反应平均胶凝时间。

膨胀高分子注浆材料最大膨胀倍率的测试方法（其他实施例采用同样的方法）：按比例配置浆液，取 1 份膨胀高分子注浆材料置于 100 份纯水中，待材料充分吸水膨胀后，用滤纸滤干表面的残余水分，并记录其吸水质量变化情况。溶胀比 S_w （单位：(g/g)）由下式计算：

$$S_{A+B} = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100\%$$

其中 M_2 和 M_1 分别为遇水前后膨胀高分子注浆材料的质量（单位：g）。

记录注浆材料的成胶时间，多次测试取平均值。

膨胀高分子注浆材料与十倍水反应平均胶凝时间的测试方法（其他实施例采用同样的方法）：准确称取 10g 膨胀高分子注浆材料于烧杯中，加入 100ml 水，记录加入水时的时间 t_3 ，并迅速搅拌均匀后静置，得到白色乳浊液，之后膨胀高分子注浆材料体积不断增长，直到烧杯中水全部被吸收并形成凝胶体时记录时 t_4 ，胶凝时间 $t=t_4-t_3$ ，多次实验取平均值作为膨胀高分子注浆材料与十倍水反应平均胶凝时间。

表 1.1 高分子聚合物颗粒 A 性能测试

A 在纯水中最大膨胀倍率 S_w	在 Cl 离子浓度为 0.5g/L 的 NaCl 溶液中膨胀倍率 S_w
204 g/g	72.8 g/g

表 1.2 交联固化液 B 性能测试

外观	相对密度	B 与十倍水反应,平均胶凝时间
浅黄色液体	1.05	86.5 s

表 1.3 膨胀高分子注浆材料性能测试

A: B	外观	A+B 在纯水中最大膨胀倍率 S_{A+B}	A+B 与十倍水反应,平均胶凝时间
1: 1	浅黄色液体	108 g/g	65.2 s

实施例 2

一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料的制备，包括如下步骤：

1、高分子聚合物颗粒体 A 的制备：

- （1）丙烯酸中和阶段：首先用冰水配置质量分数为 80%的丙烯酸溶液 36 份及 10%的丙烯酰胺共聚体溶液 5 份，加入质量分数 60%的碱液 24 份，得到中和度为 90%的丙烯酸溶液中和液。
- （2）引发聚合反应阶段：将 0.09 份交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺配置成质量分数为 50%的溶液，将 5 份交联固化液 B 的胶凝催化剂（聚乙二醇：对二邻氯苯胺甲烷：聚醚多元醇=2:1:2）配置成质量分数为 50%的溶液，加入到步骤（1）配置好的丙烯酸中和液中，并均匀搅拌 1h。然后 0.03 份过硫酸

钾配置的质量分数为 50%的引发剂溶液，升温到 80℃，反应 57min，生成胶状聚合物。

(3) 干燥粉碎阶段：将步骤 (3) 得到的胶状聚合物绞碎，然后置于干燥炉中于 200℃烘干至恒重，并粉碎筛分颗粒，得到初级高分子吸水树脂颗粒。

(4) 将 10 份交联固化液 B 的胶凝催化剂（聚乙二醇：对二邻氯苯胺甲烷：聚醚多元醇质量比依次序为 2：1：2）配置成质量分数为 50%的溶液，匀喷洒到步骤 (3) 得到的初级高分子吸水树脂颗粒上，并置于 160℃烘箱里再次鼓风干燥，得到高分子聚合物颗粒 A，备用。

2、交联固化液 B 的制备：

(1) 聚醚多元醇脱水：将 25 份聚醚多元醇 PEG1000（羟值 112mgKOH/g，官能度为 2）和 75 份聚醚多元醇 505S（羟值 56.3mgKOH/g，官能度为 3）与 35 份邻苯二甲酸酯加入装有搅拌器、温度计的容器中加热并开动搅拌，升温并抽真空，在 120℃、真空度-0.1MPa 条件下脱水 2.5h，然后冷却至 50℃以下，放入干燥的容器内密闭保存备用。

(2) 合成预聚体：在干燥的三口瓶中准确加入脱水后的聚醚多元醇 100 份,升温到 50℃，开动搅拌，缓慢地滴加 56 份二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI），控制温度使滴加在 30min 内完成。滴加完毕，搅拌均匀后，升温至 85℃反应，反应期间每隔 30 min 取样测定-NCO% 含量（用盐酸-二正丁胺法检测），直到-NCO 质量% 含量稳定在 8.2%，即反应终点。降温出料，所得预聚体保存在密封干燥的容器中。

(3) 取预聚体 65 份，并加入丙酮稀释剂 35 份，加入甲苯二胺：三亚乙基二胺：二月桂酸二丁基锡=1：1：2 的催化剂 2 份，搅拌均匀，即得到交联固化液 B。

将本实施例制备的高分子聚合物颗粒 A 与交联固化液 B 按质量比为 3:5 混合均匀，制得膨胀高分子注浆材料，对其各项性能指标进行测试，结果如表 2.1-2.3 所示。

表 2.1 高分子聚合物颗粒 A 性能测试

A 在纯水中最大膨胀倍率 S_w	在 Cl 离子浓度为 0.5g/L 的 NaCl 溶液中膨胀倍率 S_w
161.7 g/g	34.5 g/g

表 2.2 交联固化液 B 性能测试

外观	相对密度	B 与十倍水反应,平均胶凝时间
浅黄色液体	1.08	104.5 s

表 2.3 膨胀高分子注浆材料性能测试

A: B	外观	A+B 在纯水中最大膨胀倍率 S_{A+B}	A+B 与十倍水反应,平均胶凝时间
3: 5	浅黄色液体	72.6 g/g	29.8 s

实施例 3

一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料的制备，包括如下步骤：

1、高分子聚合物颗粒体 A 的制备：

(1) 丙烯酸中和阶段：首先用冰水配置质量分数为 40%的丙烯酸溶液 36 份及 10%的丙烯酰胺共聚体溶液 5 份，加入质量分数 50%的碱液 12 份，得到中和度为 75%的丙烯酸中和液。

(2) 引发聚合反应阶段：将 0.05 份交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺配置成质量分数为 50%的溶液加入到步骤 (1) 配置好的丙烯酸中和液中，并均匀搅拌 1h。然后加入由 0.025 份过硫酸铵配置的质量分数为 50%的引发剂溶液，升温到 80℃，反应 88min，生成胶状聚合物。

(3) 干燥粉碎阶段：将步骤 (3) 得到的胶状聚合物绞碎，然后置于干燥炉中于 200℃烘干至恒

重，并粉碎筛分颗粒，得到初级高分子吸水树脂颗粒。

(4) 将 10 份交联固化液 B 的胶凝催化剂（聚乙二醇：对二邻氯苯胺甲烷：聚醚多元醇质量比依
次序为 1:1:4）配置成质量分数为 50%的溶液，均匀喷洒到步骤（3）得到的初级高分子吸水树脂颗粒
上，并置于 160℃烘箱里再次鼓风干燥，得到高分子聚合物颗粒 A，备用。

2、交联固化液 B 的制备：

(1) 聚醚多元醇脱水：将 35 份聚醚多元醇 PEG1000（羟值 112mgKOH/g，官能度为 2）和 65
份聚醚多元醇 505S（羟值 56.3mgKOH/g，官能度为 3）与 35 份间苯二甲酸酯加入装有搅拌器、温度
计的容器中加热并开动搅拌，升温并抽真空，在 110℃、真空度-0.095MPa 条件下脱水 3h，然后冷却
至 50℃以下，放入干燥的容器内密闭保存备用。

(2) 合成预聚体：在干燥的容器中准确加入脱水后的聚醚多元醇 100 份，升温到 50℃，开动搅
拌，缓慢地滴加 56 份多亚甲基多苯基多异氰酸酯（PAPI），控制温度使滴加在 30min 内完成。滴加完
毕，搅拌均匀后，升温至 85℃反应，反应期间每隔 30 min 取样测定-NCO% 含量（用盐酸-二正丁胺
法检测），直到-NCO 质量% 含量稳定在 9.8%，即反应终点。降温出料，所得预聚体保存在密封干燥
的容器中。

(3) 取步骤（2）合成的预聚体 70 份，加入丙酮稀释剂 30 份，加入甲苯二胺：三亚乙基二胺：
二月桂酸二丁基锡=1： 1： 2 的催化剂 3 份，搅拌均匀，即得到交联固化液 B。

将本实施例制备的高分子聚合物颗粒 A 与交联固化液 B 按质量比为 2:3 混合均匀，制得膨胀高分
子注浆材料，对其各项性能指标进行测试，结果如表 3.1-3.3 所示。

表 3.1 高分子聚合物颗粒 A 性能测试

A 在纯水中最大膨胀倍率 S_w	在 Cl 离子浓度为 0.5g/L 的 NaCl 溶液中膨胀倍率 S_w
183.6 g/g	56.4 g/g

表 3.2 交联固化液 B 性能测试

外观	相对密度	B 与十倍水反应,平均胶凝时间
浅黄色液体	1.12	98.7 s

表 3.3 膨胀高分子注浆材料性能测试

A: B	外观	A+B 在纯水中最大膨胀倍率 S_{A+B}	A+B 与十倍水反应,平均胶凝时间
2: 3	浅黄色液体	85.4 g/g	46.5 s

实施例 4

一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料的制备，包括如下步骤：

1、高分子聚合物颗粒体 A 的制备：

(1) 丙烯酸中和阶段：首先用冰水配置质量分数为 30%的丙烯酸溶液 36 份及 10%的丙烯酰胺共
聚体溶液 8 份，加入质量分数 50%的碱液 9.6 份，得到中和度为 80%的丙烯酸溶液中和液。

(2) 引发聚合反应阶段：将 0.05 份交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺配置成质量分数为 50%的溶液，
加入到步骤（1）配置好的丙烯酸中和液中，并均匀搅拌 1h，然后加入由 0.05 份过硫酸铵配置的质量
分数为 50%的引发剂溶液，升温到 80℃，反应 119min，生成胶状聚合物。

(3) 干燥粉碎阶段：将步骤（3）得到的胶状聚合物绞碎，然后置于干燥炉中于 200℃烘干至恒
重，并粉碎筛分颗粒，得到初级高分子吸水树脂颗粒。

(4) 将 5 份交联固化液 B 的胶凝催化剂（聚乙二醇：对二邻氯苯胺甲烷：聚醚多元醇质量比依

次序为 1:2:3) 配置成质量分数为 50% 的溶液, 均匀喷洒到步骤 (3) 得到的初级高分子吸水树脂颗粒上, 并置于 160℃ 烘箱里再次鼓风干燥, 得到高分子聚合物颗粒 A。

2、交联固化液 B 的制备:

(1) 聚醚多元醇脱水: 将 25 份聚醚多元醇 N330 (羟值 57mgKOH/g, 官能度为 2) 和 75 份聚醚多元醇 N310 (羟值 165mgKOH/g, 官能度为 3) 与 35 份对苯二甲酸酯加入装有搅拌器、温度计的容器中加热并开动搅拌, 升温并抽真空, 在 115℃、真空度-0.095MPa 条件下脱水 2.5h, 然后冷却至 50℃ 以下, 放入干燥的容器内密闭保存备用。

(2) 合成预聚体: 在干燥的容器中准确加入脱水后的聚醚多元醇 100 份, 升温到 50℃, 开动搅拌, 缓慢地滴加 50 份多亚甲基多苯基多异氰酸酯 (PAPI), 控制温度使滴加在 30min 内完成。滴加完毕, 搅拌均匀后, 升温至 85℃ 反应, 反应期间每隔 30 min 取样测定-NCO% 含量 (用盐酸-二正丁胺法检测), 直到-NCO 质量% 含量稳定在 10.2%, 即反应终点。降温出料, 所得预聚体保存在密封干燥的容器中。

(3) 取步骤 (2) 合成的预聚体 70 份, 加入丙酮稀释剂 30 份, 加入甲苯二胺: 三亚乙基二胺: 二月桂酸二丁基锡=1: 1: 2 的催化剂 8 份, 搅拌均匀, 即得到交联固化液 B。

将本实施例制备的高分子聚合物颗粒 A 与交联固化液 B 按质量比为 2:1 混合均匀, 制得膨胀高分子注浆材料, 对其各项性能指标进行测试, 结果如表 4.1-4.3 所示。

表 4.1 高分子聚合物颗粒 A 性能测试

A 在纯水中最大膨胀倍率 S_w	在 Cl 离子浓度为 0.5g/L 的 NaCl 溶液中膨胀倍率 S_w
195.2 g/g	66.8 g/g

表 4.2 交联固化液 B 性能测试

外观	相对密度	B 与十倍水反应, 平均胶凝时间
浅黄色液体	1.09	84.2 s

表 4.3 膨胀高分子注浆材料性能测试

A: B	外观	A+B 在纯水中最大膨胀倍率 S_{A+B}	A+B 与十倍水反应, 平均胶凝时间
2: 1	浅黄色液体	94.3 g/g	57.3 s

实施例 5

一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料的制备, 包括如下步骤:

1、高分子聚合物颗粒体 A 的制备:

(1) 丙烯酸中和阶段: 首先用冰水配置质量分数为 50% 的丙烯酸溶液 36 份及 10% 的丙烯酰胺共聚体溶液 10 份, 加入质量分数 50% 的碱液 14 份, 得到中和度为 75% 的丙烯酸溶液中和液。

(2) 引发聚合反应阶段: 将 0.27 份交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺配置成质量分数为 50% 的溶液, 加入到步骤 (1 配置好的丙烯酸中和液中, 并均匀搅拌 1h, 然后加入由 0.09 份过硫酸铵配置的质量分数为 50% 的引发剂溶液, 升温到 80℃, 反应 119min, 生成胶状聚合物。

(3) 干燥粉碎阶段: 将步骤 (3) 得到的胶状聚合物绞碎, 然后置于干燥炉中于 100℃ 烘干至恒重, 并粉碎筛分颗粒, 得到初级高分子吸水树脂颗粒。

(4) 将 5 份交联固化液 B 的胶凝催化剂 (聚乙二醇: 对二邻氯苯胺甲烷: 聚醚多元醇=聚乙二醇: 对二邻氯苯胺甲烷: 聚醚多元醇质量比依次序为 2:1:2) 配置成质量分数为 50% 的溶液, 均匀喷洒到步骤 (3) 得到的初级高分子吸水树脂颗粒上, 并置于 160℃ 烘箱里再次鼓风干燥, 得到高分子聚合物颗

粒 A，备用。

2、交联固化液 B 的制备：

(1) 聚醚多元醇脱水：将 30 份聚醚多元醇 N210（羟值 117mgKOH/g，官能度为 2）和 70 份聚醚多元醇 N220（羟值 57mgKOH/g，官能度为 3）与 30 份间苯二甲酸酯加入装有搅拌器、温度计的容器中加热并开动搅拌，升温并抽真空，在 120℃、真空度-0.095MPa 条件下脱水 2.5h，然后冷却至 50℃ 以下，放入干燥的容器内密闭保存备用。

(2) 合成预聚体：在干燥的容器中按配方量准确加入脱水后的聚醚多元醇，升温到 50℃，开动搅拌，缓慢地滴加 56 份甲苯二异氰酸酯（TDI），控制温度使滴加在 30min 内完成。滴加完毕，搅拌均匀后，升温至 85℃ 反应，反应期间每隔 30 min 取样测定-NCO% 含量（用盐酸-二正丁胺法检测），直到-NCO 质量% 含量稳定在 11.3%，即反应终点。降温出料，所得预聚体保存在密封干燥的容器中。

(3) 取步骤（2）合成的预聚体 75 份，加入丙酮稀释剂 25 份，加入甲苯二胺：三亚乙基二胺：二月桂酸二丁基锡=1：1：2 的催化剂 5 份，搅拌均匀，即得到交联固化液 B。

将本实施例制备的高分子聚合物颗粒 A 与交联固化液 B 按质量比为 3:2 混合均匀，制得膨胀高分子注浆材料，对其各项性能指标进行测试，结果如表 5.1-5.3 所示。

表 5.1 高分子聚合物颗粒 A 性能测试

A 在纯水中最大膨胀倍率 S_w	在 Cl 离子浓度为 0.5g/L 的 NaCl 溶液中膨胀倍率 S_w
174.5 g/g	46.5 g/g

表 5.2 交联固化液 B 性能测试

外观	相对密度	B 与十倍水反应,平均胶凝时间
浅黄色液体	1.10	83.5 s

表 5.3 膨胀高分子注浆材料性能测试

A: B	外观	A+B 在纯水中最大膨胀倍率 S_{A+B}	A+B 与十倍水反应,平均胶凝时间
3: 2	浅黄色液体	78.3 g/g	40.1 s

实施例 6

一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料的制备，包括如下步骤：

1、高分子聚合物颗粒体 A 的制备：

(1) 丙烯酸中和阶段：首先用冰水配置质量分数为 30%的丙烯酸溶液 36 份及 10%的丙烯酰胺共聚体溶液 5 份，加入质量分数 30%的碱液 8.4 份，得到中和度为 70%丙烯酸溶液中和液。

(2) 引发聚合反应阶段：将 0.1 份交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺配置成质量分数为 50%的溶液，加入到步骤（1）配置好的丙烯酸中和液中，并均匀搅拌 1h，然后加入由 0.05 份过硫酸钾配置的质量分数为 50%的引发剂溶液，升温到 80℃，反应 105min，生成胶状聚合物。

(3) 干燥粉碎阶段：将步骤（3）得到的胶状聚合物绞碎，然后置于干燥炉中于 100℃烘干至恒重，并粉碎筛分颗粒，得到初级高分子吸水树脂颗粒。

(4) 将 5 份交联固化液 B 的胶凝催化剂（聚乙二醇：对二邻氯苯胺甲烷：聚醚多元醇质量比依次序为 2:1:2）配置成质量分数为 50%的溶液，均匀喷洒到步骤（3）得到的初级高分子吸水树脂颗粒上，并置于 160℃烘箱里再次鼓风干燥，得到高分子聚合物颗粒 A，备用。

2、交联固化液 B 的制备：

(1) 聚醚多元醇脱水：将 30 份聚醚多元醇 N303（羟值 560mgKOH/g，官能度为 2）和 70 份聚

醚多元醇 N240（羟值 28mgKOH/g，官能度为 3）与 30 份间苯二甲酸酯加入装有搅拌器、温度计的容器中加热并开动搅拌，升温并抽真空，在 110℃、真空度-0.08MPa 条件下脱水 4h，然后冷却至 50℃ 以下，放入干燥的容器内密闭保存备用。

（3）合成预聚体：在干燥的容器中按配方量准确加入脱水后的聚醚多元醇，升温到 50℃，开动搅拌，缓慢地滴加 56 份甲苯二异氰酸酯（TDI），控制温度使滴加在 30min 内完成。滴加完毕，搅拌均匀后，升温至 85℃反应，反应期间每隔 30 min 取样测定-NCO% 含量（用盐酸-二正丁胺法检测），直到-NCO 质量% 含量稳定在 10.9%，即反应终点。降温出料，所得预聚体保存在密封干燥的容器中。

（4）取步骤（2）合成的预聚体 75 份，加入丙酮稀释剂 25 份，加入甲苯二胺：三亚乙基二胺：二月桂酸二丁基锡=1： 1： 2 的催化剂 4 份，搅拌均匀，即得到交联固化液 B。

将本实施例制备的高分子聚合物颗粒 A 与交联固化液 B 按质量比为 1:1 混合均匀，制得膨胀高分子注浆材料，对其各项性能指标进行测试，结果如表 6.1-6.3 所示。

表 6.1 高分子聚合物颗粒 A 性能测试

A 在纯水中最大膨胀倍率 S_w	在 Cl 离子浓度为 0.5g/L 的 NaCl 溶液中膨胀倍率 S_w
185.1 g/g	52.9 g/g

表 6.2 交联固化液 B 性能测试

外观	相对密度	B 与十倍水反应,平均胶凝时间
浅黄色液体	1.11	91.5 s

表 6.3 膨胀高分子注浆材料性能测试

A: B	外观	A+B 在纯水中最大膨胀倍率 S_{A+B}	A+B 与十倍水反应,平均胶凝时间
1: 1	浅黄色液体	84.2 g/g	41.8 s

实施例 7

一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料的制备，包括如下步骤：

1、高分子聚合物颗粒体 A 的制备：

（1）丙烯酸中和阶段：首先用冰水配置质量分数为 50%的丙烯酸溶液 36 份及 10%的丙烯酰胺共聚体溶液 10 份，加入质量分数 50%的碱液 14 份，得到中和度为 75%的丙烯酸溶液中和液。

（2）引发聚合反应阶段：将 0.31 份交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺配置成质量分数为 50%的溶液，加入到步骤（1 配置好的丙烯酸中和液中，并均匀搅拌 1h，然后加入由 0.11 份过硫酸铵配置的质量分数为 50%的引发剂溶液，升温到 80℃，反应 119min，生成胶状聚合物。

（3）干燥粉碎阶段：将步骤（3）得到的胶状聚合物绞碎，然后置于干燥炉中于 100℃烘干至恒重，并粉碎筛分颗粒，得到初级高分子吸水树脂颗粒。

（4）将 2 份交联固化液 B 的胶凝催化剂（聚乙二醇：对二邻氯苯胺甲烷：聚醚多元醇=聚乙二醇：对二邻氯苯胺甲烷：聚醚多元醇质量比依次序为 2:1:2）配置成质量分数为 50%的溶液，均匀喷洒到步骤（3）得到的初级高分子吸水树脂颗粒上，并置于 160℃烘箱里再次鼓风干燥，得到高分子聚合物颗粒 A，备用。

2、交联固化液 B 的制备：

（1）聚醚多元醇脱水：将 30 份聚醚多元醇 N210（羟值 117mgKOH/g，官能度为 2）和 70 份聚醚多元醇 N220（羟值 57mgKOH/g，官能度为 3）与 20 份间苯二甲酸酯加入装有搅拌器、温度计的容器中加热并开动搅拌，升温并抽真空，在 115℃、真空度-0.095MPa 条件下脱水 3.5h，然后冷却至 50 ℃

以下，放入干燥的容器内密闭保存备用。

(2) 合成预聚体：在干燥的容器中按配方量准确加入脱水后的聚醚多元醇，升温到 50℃，开动搅拌，缓慢地滴加 56 份甲苯二异氰酸酯（TDI），控制温度使滴加在 30min 内完成。滴加完毕，搅拌均匀后，升温至 85℃反应，反应期间每隔 30 min 取样测定-NCO% 含量（用盐酸-二正丁胺法检测），直到-NCO 质量% 含量稳定在 12.0%，即反应终点。降温出料，所得预聚体保存在密封干燥的容器中。

(3) 取步骤（2）合成的预聚体 75 份，加入丙酮稀释剂 25 份，加入缓凝剂酒石酸 8 份，搅拌均匀，即得到交联固化液 B。

将本实施例制备的高分子聚合物颗粒 A 与交联固化液 B 按质量比为 3:4 混合均匀，制得膨胀高分子注浆材料，对其各项性能指标进行测试，结果如表 7.1-7.3 所示。

表 7.1 高分子聚合物颗粒 A 性能测试

A 在纯水中最大膨胀倍率 S_w	在 Cl 离子浓度为 0.5g/L 的 NaCl 溶液中膨胀倍率 S_w
186.2 g/g	43.2 g/g

表 7.2 交联固化液 B 性能测试

外观	相对密度	B 与十倍水反应,平均胶凝时间
浅黄色液体	1.11	256.5 s

表 7.3 膨胀高分子注浆材料性能测试

A: B	外观	A+B 在纯水中最大膨胀倍率 S_{A+B}	A+B 与十倍水反应,平均胶凝时间
3: 4	浅黄色液体	75.3 g/g	187.5 s

实施例 8

一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料的制备，包括如下步骤：

1、高分子聚合物颗粒体 A 的制备：

(1) 丙烯酸中和阶段：首先用冰水配置质量分数为 50%的丙烯酸溶液 36 份及 10%的丙烯酰胺共聚体溶液 10 份，加入质量分数 50%的碱液 14 份，得到中和度为 75%的丙烯酸溶液中和液。

(2) 引发聚合反应阶段：将 0.23 份交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺配置成质量分数为 50%的溶液，加入到步骤（1 配置好的丙烯酸中和液中，并均匀搅拌 1h，然后加入由 0.1 份过硫酸铵配置的质量分数为 50%的引发剂溶液，升温到 80℃，反应 119min，生成胶状聚合物。

(3) 干燥粉碎阶段：将步骤（3）得到的胶状聚合物绞碎，然后置于干燥炉中于 100℃烘干至恒重，并粉碎筛分颗粒，得到初级高分子吸水树脂颗粒。

(4) 将 3 份交联固化液 B 的胶凝催化剂（聚乙二醇：对二邻氯苯胺甲烷：聚醚多元醇=聚乙二醇：对二邻氯苯胺甲烷：聚醚多元醇质量比依次序为 1:1:2）配置成质量分数为 50%的溶液，均匀喷洒到步骤（3）得到的初级高分子吸水树脂颗粒上，并置于 160℃烘箱里再次鼓风干燥，得到高分子聚合物颗粒 A，备用。

2、交联固化液 B 的制备：

(1) 聚醚多元醇脱水：将 30 份聚醚多元醇 N210（羟值 117mgKOH/g，官能度为 2）和 70 份聚醚多元醇 N220（羟值 57mgKOH/g，官能度为 3）与 20 份间苯二甲酸酯加入装有搅拌器、温度计的容器中加热并开动搅拌，升温并抽真空，在 120℃、真空度-0.095MPa 条件下脱水 3h，然后冷却至 50 ℃以下，放入干燥的容器内密闭保存备用。

(2) 合成预聚体：在干燥的容器中按配方量准确加入脱水后的聚醚多元醇，升温到 50℃，开动

搅拌，缓慢地滴加 60 份甲苯二异氰酸酯（TDI），控制温度使滴加在 30min 内完成。滴加完毕，搅拌均匀后，升温至 85℃反应，反应期间每隔 30 min 取样测定-NCO% 含量（用盐酸-二正丁胺法检测），直到-NCO 质量% 含量稳定在 10.9%，即反应终点。降温出料，所得预聚体保存在密封干燥的容器中。

（3）取步骤（2）合成的预聚体 70 份，加入丙酮稀释剂 30 份，加入缓凝剂柠檬酸 12 份，搅拌均匀，即得到交联固化液 B。

将本实施例制备的高分子聚合物颗粒 A 与交联固化液 B 按质量比为 3:4 混合均匀，制得膨胀高分子注浆材料，对其各项性能指标进行测试，结果如表 8.1-8.3 所示。

表 8.1 高分子聚合物颗粒 A 性能测试

A 在纯水中最大膨胀倍率 S_w	在 Cl 离子浓度为 0.5g/L 的 NaCl 溶液中膨胀倍率 S_w
191.2 g/g	55 g/g

表 8.2 交联固化液 B 性能测试

外观	相对密度	B 与十倍水反应,平均胶凝时间
浅黄色液体	1.08	341.5 s

表 8.3 膨胀高分子注浆材料性能测试

A: B	外观	A+B 在纯水中最大膨胀倍率 S_{A+B}	A+B 与十倍水反应,平均胶凝时间
3: 4	浅黄色液体	95.8 g/g	287.5 s

参考图 1-6，并结合表 1-8 的测试数据，可以看出：高分子聚合物颗粒 A 在遇水后膨胀倍率高达 55-204 倍甚至以上。这是因为交联固化液 B 在 高分子聚合物颗粒 A 表面催化剂作用下与地层中的水发生反应，有效的把膨胀后的高分子聚合物颗粒 A 粘结起来，更加牢固的与把高分子聚合物颗粒 A 粘结在一起，形成具有弹性的固结体，更有益于岩溶区的突涌水治理，“遇水膨胀、以水堵水”有效的解决注浆材料在涌水条件下难以留存的技术难题。

另外，本发明制备的注浆材料凝结时间可通过催化剂添加量控制，可以根据工程需要进行有效调控，保证浆液具有良好的可操作性和工程适用性。实现了多组分材料充分复合，达到了各组分超叠加效应的目的，达到了有效封堵富水岩溶区涌水的效果。而且这种注浆材料具有操作便捷、更加高效的技术优势。

以上所述仅为本申请的优选实施例，并不用于限制本申请，对于本领域的技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 在丙烯酸溶液中加入交联剂，然后加入含亲水基团的活性物质进行聚合反应，得到前驱体；

(2) 在步骤(1)中得到的前驱体中加入引发剂，升温反应后得到胶状聚合物，将所述胶状聚合物绞碎后烘干，得到初级高分子吸水树脂颗粒；

(3) 将胶凝催化剂均匀喷洒到所述初级高分子吸水树脂颗粒上，然后干燥，从而在胶凝催化剂表面通过交联形成了具有催化交联固化液 B 形成凝胶的壳结构，且部分胶凝催化剂渗入初级高分子吸水树脂颗粒中，得到具有镶嵌式核壳结构的高分子聚合物颗粒体 A；

所述胶凝催化剂为聚乙二醇、对二邻氯苯胺甲烷和聚醚多元醇的组合物；所述交联固化液 B 为能够与水反应的物质。

2、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述丙烯酸溶液的质量分数为 10-80%；

或者，步骤(1)中，所述含亲水基团的活性物质包括：所述含亲水基团的活性物质包括：淀粉、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、丙烯酰胺等中的任意一种或者几种的混合物，或者上述几种物质的溶液中的任意一种或者几种的混合物；

或者，步骤(1)中，所述交联剂包括 N,N-亚甲基双丙烯酰胺、二乙烯基苯、异氰酸酯、双季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇四酯中的任意一种或多种的组合物；

或者，步骤(1)中，所述交联剂的添加比例为步骤(1)中丙烯酸质量的 0.3-2%；

或者，步骤(2)中，所述引发剂为无机过氧化物引发剂，优选为过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵；

或者，步骤(2)中，所述引发剂用量为添加比例为步骤(1)中丙烯酸质量的 0.1-0.7%；

或者，步骤(3)中，所述胶凝催化剂溶液用量占颗粒总质量的 1-10%。

3、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤(3)中，所述胶凝催化剂中聚乙二醇：对二邻氯苯胺甲烷：聚醚多元醇的质量比依次序为 (1-5)：(1-5)：(2-5)；

或者，步骤(2)中，所述干燥的条件为：在 100-200℃ 下通风干燥 20-120min；

或者，步骤(2)中，所述聚合反应的温度为 65-90℃，反应时间为 23-119min；

或者，将所述胶凝催化剂配置成水溶液。

4、如权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，将胶凝催化剂配置成质量分数为 50-90% 的水溶液。

5、如权利要求 1-4 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述交联固化液 B 的制备方法为：

S1、聚醚多元醇脱水：将计量的聚醚多元醇和增塑剂混合均匀后，在真空加热条件下进行脱水，完成后冷却，即得脱水聚醚多元醇，放入干燥的容器内密闭保存备用；

S2、合成预聚体：在加热条件下将多异氰酸酯滴加至所述脱水聚醚多元醇中，完成后升温进行聚合反应，达到反应终点后降温出料，将得到的预聚体保存在密封干燥的容器中；

S3、在所述预聚体中加入稀释剂，搅拌均匀，即得到交联固化液 B。

5、如权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S1 中，所述真空加热条件为：在 110~120℃、真空度 -0.080~0.1MPa 条件下脱水 2.5-4h，完成后冷却至 50℃ 以下；

或者，步骤 S1 中，所述聚醚多元醇为二官能度或三官能度的低分子量亲水型聚醚；优选为聚氧化丙烯二醇 N204、聚醚多元醇 N220、聚醚多元醇 N240、聚醚多元醇 N310、聚醚多元醇 505S；

或者，步骤 S1 中，所述增塑剂包括邻苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯等中的任意一种或者多种的混合物；

或者，步骤 S1 中，所述聚醚多元醇和增塑剂的添加质量比为 2.94-5.88：1-2.05；

或者，步骤 S2 中，所述的异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯或多亚甲基多苯基多异氰酸酯或二苯基甲烷二异氰酸酯或其组合；

或者，步骤 S2 中，所述加热条件为加热至不超过 50℃，并控制温度恒定且滴加在 30min 内完成，滴加完毕，搅拌均匀；

或者，步骤 S2 中，所述升温进行聚合反应的温度为 80~85℃；优选地，每隔 30min 取样测定-NCO 的%含量，直到该含量不变时即为反应终点；优选地，所述-NCO%控制在 7-12%时为反应终点；

或者，步骤 S3 中，所述的稀释剂为丙酮。

6、如权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，所述稀释剂的添加量为预聚体质量的 15-35%。

7、如权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，为 25-35%。

8、一种岩溶管道型涌水高效封堵超高膨胀注浆材料的制备方法，其特征在于，如权利要求 1-7 任一项所述的制备方法中，步骤（1）中制备前驱体时，首先用碱液对丙烯酸进行不完全中和，得到含有丙烯酸的不完全中和液，采用该不完全中和液与交联剂混合后，再与含亲水基团的活性物质进行聚合反应，得到前驱体；后续步骤与权利要求 1-5 任一项所述的制备方法中步骤（2）、（3）一致。

9、如权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，所述不完全中和液的中和度控制在 60-90%；

或者，所述碱液包括氢氧化钠、氢氧化钙、氢氧化钾中的任意一种或者几种的混合物；优选地，所述碱液质量分数控制在 10-60%之间；

或者，选择在冰水浴中缓慢地向丙烯酸溶液中加入碱液进行中和。

10、权利要求 1-9 任一项所述方法制备的超高膨胀注浆材料，其特征在于，该注浆材料包含高分子聚合物颗粒体 A 与交联固化液 B，所述高分子聚合物颗粒体 A 具有镶嵌式核壳结构，该注浆材料具有镶嵌式核壳结构，其中，步骤（2）得到的初级高分子吸水树脂为内核，步骤（3）加入的胶凝催化剂部分附着在内核表面形成了外壳，同时，还有部分胶凝催化剂渗入内核形成镶嵌结构。

11、如权利要求 10 所述方法制备的超高膨胀注浆材料，其特征在于，所述超高膨胀注浆材料的使用方法，具体为：将高分子聚合物颗粒体 A 与交联固化液 B 搅拌，使其充分混合；然后将得到的混合液作为注浆材料注入岩体破碎带的裂隙中，即可。

12、如权利要求 10 所述方法制备的超高膨胀注浆材料，其特征在于，所述高分子聚合物颗粒体 A、交联固化液 B 的质量比为（1-3）：（1-5）；

或者，使用前在所述交联固化液 B 中添加催化剂或缓凝剂，控制交联固化液 B 遇水后凝固速率；

或者，所述催化剂由间甲苯二胺，三亚乙基二胺和二月桂酸二丁基锡的复配而成；优选地，所述间甲苯二胺：三亚乙基二胺：二月桂酸二丁基锡的比例依次序为 1-2：1-2：2-4；

或者，所述催化剂的添加量为交联固化液 B 质量的 2-5%；

或者，所述缓凝剂为有机弱酸类化合物。

13、如权利要求 12 所述方法制备的超高膨胀注浆材料，其特征在于，所述缓凝剂为酒石酸、柠檬酸。

14、如权利要求 10 所述方法制备的超高膨胀注浆材料，其特征在于，所述缓凝剂用量控制在 8-12% 之间。

15、权利要求 1-9 任一项所述的方法制备的超高膨胀注浆材料在建筑工程领域的应用，优选为在岩溶突涌水封堵中的应用。



图 1



图 2

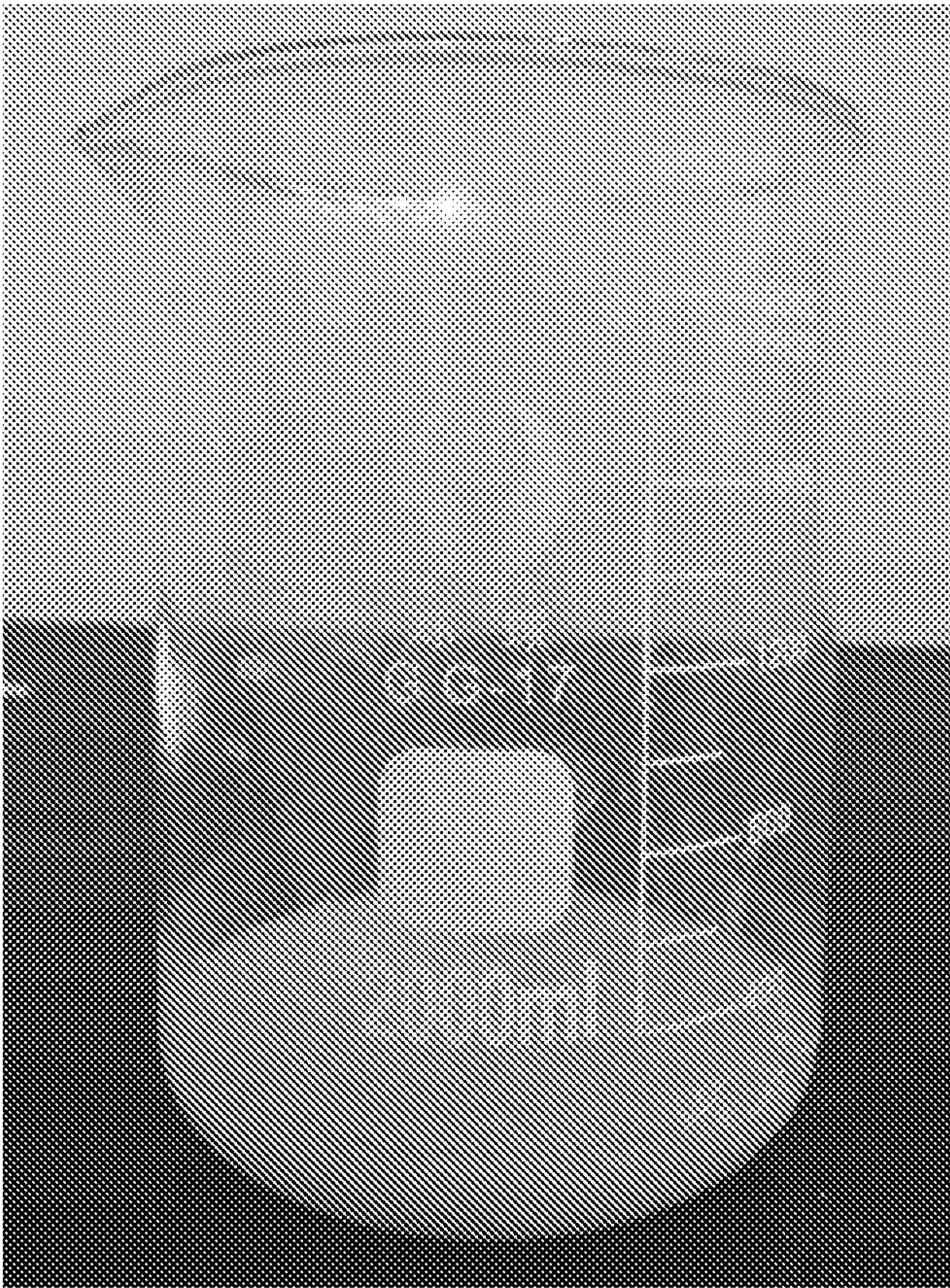


图 3



图 4

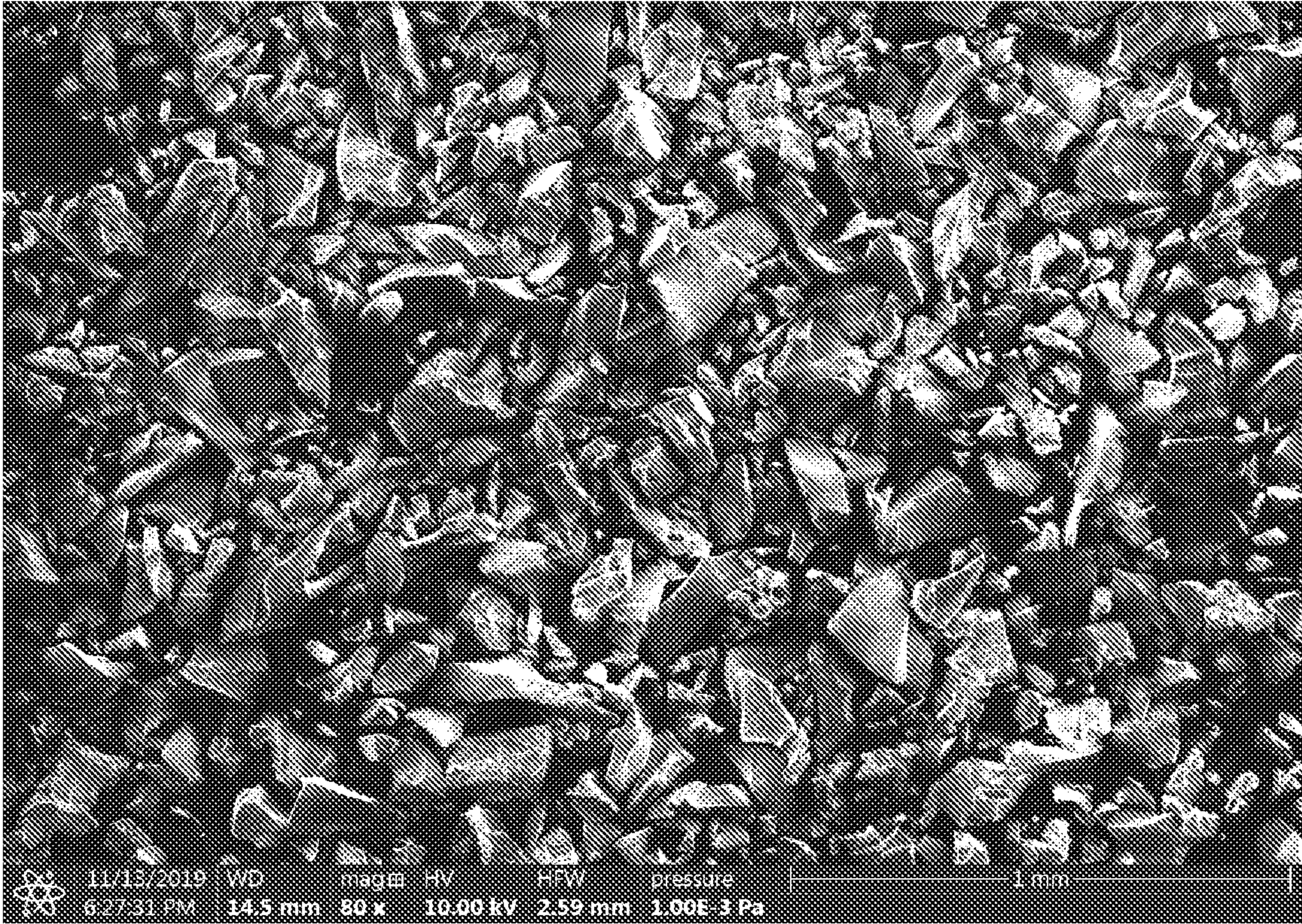


图 5

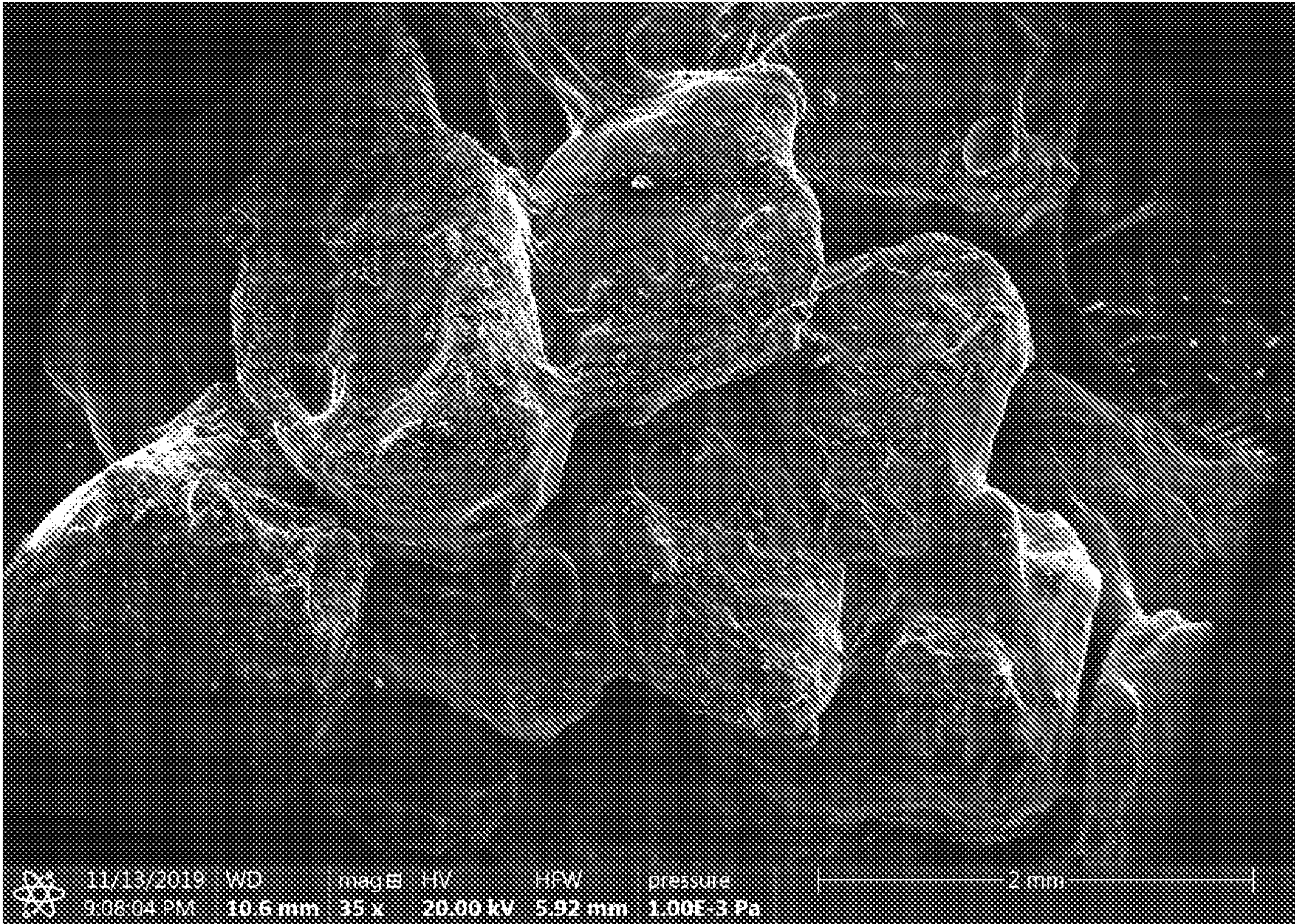


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/126274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 33/02(2006.01)i; C08L 75/08(2006.01)i; C08J 3/12(2006.01)i; C08F 220/06(2006.01)i; C08F 220/56(2006.01)i; C08F 222/38(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 33/-; C08L 75/-; C08J 3/-; C08F 220/-; C08F 222/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, VEN, CNKI, CNTXT, CNABS, PATENTICS, ACS, ELSEVIER SCIENCE: 注浆, 封堵, 堵水, 堵漏, 丙烯酸, 交联剂, 核, 壳, 聚乙烯醇, 淀粉, 丙烯酰胺, 聚乙二醇, 聚醚多元醇, 聚氨酯, 异氰酸酯, 增塑剂, grouting, plugging, plugged, acrylic, crosslinking agent, cross-linking agent, core, shell, polyvinyl alcohol, PVA, starch, acrylamide, PEG, polyether polyol, polyurethane, isocyanate, TDI, MDI, plasticizer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109535306 A (SHANDONG UNIVERSITY) 29 March 2019 (2019-03-29) entire document	1-15
A	CN 103724594 A (HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY et al.) 16 April 2014 (2014-04-16) entire document	1-15
A	CN 103694676 A (SHANDONG INOV NEW MAT CO., LTD.) 02 April 2014 (2014-04-02) entire document	1-15
A	US 5663267 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 02 September 1997 (1997-09-02) entire document	1-15
PX	CN 110835449 A (SHANDONG UNIVERSITY) 25 February 2020 (2020-02-25) claims 1-10	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

28 December 2020

Date of mailing of the international search report

11 January 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2020/126274

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109535306	A	29 March 2019	WO	2020103621	A1	28 May 2020
				CN	109535306	B	20 August 2019
CN	103724594	A	16 April 2014	CN	103724594	B	30 December 2015
CN	103694676	A	02 April 2014	CN	103694676	B	17 August 2016
US	5663267	A	02 September 1997	None			
CN	110835449	A	25 February 2020	None			

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2020/126274
A. 主题的分类 C08L 33/02(2006.01)i; C08L 75/08(2006.01)i; C08J 3/12(2006.01)i; C08F 220/06(2006.01)i; C08F 220/56(2006.01)i; C08F 222/38(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08L 33/-; C08L 75/-; C08J 3/-; C08F 220/-; C08F 222/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) WPI, EPDOC, VEN, CNKI, CNTXT, CNABS, PATENTICS, ACS, ELSEVIER SCIENCE: 注浆, 封堵, 堵水, 堵漏, 丙烯酸, 交联剂, 核, 壳, 聚乙烯醇, 淀粉, 丙烯酰胺, 聚乙二醇, 聚醚多元醇, 聚氨酯, 异氰酸酯, 增塑剂, grouting, plugging, plugged, acrylic, crosslinking agent, cross-linking agent, core, shell, polyvinyl alcohol, PVA, starch, acrylamide, PEG, polyether polyol, polyurethane, isocyanate, TDI, MDI, plasticizer		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 109535306 A (山东大学) 2019年 3月 29日 (2019 - 03 - 29) 全文	1-15
A	CN 103724594 A (合肥工业大学等) 2014年 4月 16日 (2014 - 04 - 16) 全文	1-15
A	CN 103694676 A (山东一诺威新材料有限公司) 2014年 4月 2日 (2014 - 04 - 02) 全文	1-15
A	US 5663267 A (MINNESOTA MINING & MFG) 1997年 9月 2日 (1997 - 09 - 02) 全文	1-15
PX	CN 110835449 A (山东大学) 2020年 2月 25日 (2020 - 02 - 25) 权利要求1-10	1-15
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2020年 12月 28日		国际检索报告邮寄日期 2021年 1月 11日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 张娜 电话号码 (86-10) 62084469

国际申请号
PCT/CN2020/126274

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109535306	A	2019年 3月 29日	WO	2020103621	A1	2020年 5月 28日
				CN	109535306	B	2019年 8月 20日
CN	103724594	A	2014年 4月 16日	CN	103724594	B	2015年 12月 30日
CN	103694676	A	2014年 4月 2日	CN	103694676	B	2016年 8月 17日
US	5663267	A	1997年 9月 2日	无			
CN	110835449	A	2020年 2月 25日	无			