



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106675549 A

(43)申请公布日 2017.05.17

(21)申请号 201611103999.8

(22)申请日 2016.12.05

(71)申请人 北京奇想达新材料有限公司

地址 101127 北京市通州区聚福苑民族产业基地聚和二街1号

(72)发明人 张伟民 朱永刚 蒙传幼 沈雅婷

(74)专利代理机构 北京权泰知识产权代理事务所(普通合伙) 11460

代理人 杨勇

(51)Int.Cl.

C09K 8/80(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

油气井压裂用水中可悬浮支撑剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及油气井压裂用水中可悬浮支撑剂及其制备方法。根据本发明的水中可悬浮支撑剂包括支撑剂骨料、膨胀层以及骨料与膨胀层之间的界面过渡层；所述膨胀层包含水凝胶干粉和用于粘结水凝胶干粉并在水中可溶胀的粘合剂；所述界面过渡层包含作为界面过渡层树脂的环氧树脂和/或热塑性酚醛树脂。

1. 水中可悬浮支撑剂，其包括支撑剂骨料、膨胀层以及骨料与膨胀层之间的界面过渡层；所述膨胀层包含水凝胶干粉和用于粘结水凝胶干粉并在水中可溶胀的粘合剂；所述界面过渡层包含作为界面过渡层树脂的环氧树脂和/或热塑性酚醛树脂。

2. 根据权利要求1的水中可悬浮支撑剂，其特征在于，所述膨胀层包含聚氨酯粘合剂和水凝胶干粉，其中聚氨酯粘合剂占骨料重量的0.1~2%，水凝胶干粉占骨料重量的0.1~4%，界面过渡层占骨料重量的0.1~4%。

3. 根据权利要求2的水中可悬浮支撑剂，其特征在于，所述聚氨酯粘合剂由多异氰酸酯和水溶性磺酸盐聚酯多元醇组成。

4. 根据权利要求3的水中可悬浮支撑剂，其特征在于，所述磺酸盐聚酯多元醇为间苯二甲酸磺酸钠或间苯二甲酸二甲酯磺酸钠或其混合物，其通过如下方法制备：使磺酸盐、二元酸和二元醇在酯化和醇解催化剂存在下，于140~175℃反应，当反应物清亮透明、酸值小于90mgKOH/g后，加入二元酸和/或二元酸酐以及三元醇于140~200℃发生缩聚反应，至酸值小于1mgKOH/g、羟值在50~100mgKOH/g之间，得到目标产物，其中磺酸盐的使用量与二元酸和/或二元酸酐的总使用量的摩尔比为1:20~4，优选为1:10~5，三元醇与二元醇的摩尔比为1:30~10，优选为1:20~15，首次加入的二元酸与第二次加入的二元酸和/或二元酸酐的摩尔比为1:0.8~5，优选1:1~3，更优选1:2，二元醇和三元醇与二元酸和/或二元酸酐的总使用量的摩尔比为1.05~1.3:1。

5. 根据权利要求1至4之一的水中可悬浮支撑剂，其特征在于，界面过渡层包含环氧树脂，并且所用固化剂选自脂环族多胺、芳香族多胺、改性脂环族多胺和/或改性芳香族多胺，固化剂的用量占环氧树脂重量的10~40%；或者，界面过渡层包含热塑性酚醛树脂，并且所用固化剂为六次甲基四胺，固化剂占酚醛树脂重量的10~20%。

6. 根据权利要求1至4之一的水中可悬浮支撑剂，其特征在于，所述界面过渡层包含偶联剂，所述偶联剂占界面过渡层树脂重量的0.5~2%。

7. 根据权利要求6的水中可悬浮支撑剂，其特征在于，所述偶联剂为硅烷偶联剂，优选 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、N,N-双(β -羟乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、苯胺基甲撑三乙氧基硅烷和 γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷；所述偶联剂与过渡层树脂重量之比为0.1~3:100，优选0.5~2:100。

8. 水中可悬浮支撑剂的制备方法，其包括下述步骤：

1) 将骨料加热，在搅拌下加入含有偶联剂的界面过渡层组成成分，使过渡层覆膜在骨料上，再加入固化剂进行固化，所述偶联剂占过渡层重量的0.5~2%；

2) 加入水中可溶胀的粘合剂和水凝胶干粉并搅拌；

3) 将物料冷却、破碎并过筛。

9. 根据权利要求8的制备方法，其特征在于，在步骤1)中将骨料加热至180~220℃之间，然后降温，当温度降为180±20℃时，加入含有偶联剂的过渡层树脂，加入固化剂进行固化；步骤2)中在加入水凝胶干粉之前和之后分别加入水中可溶胀的粘合剂的组成成分磺酸盐聚酯多元醇和多异氰酸酯。

油气井压裂用水中可悬浮支撑剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及油气井压裂增产领域,特别涉及压裂用水中可悬浮支撑剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 压裂是油气井增产的主要措施之一,是用高压泵将压裂液注入地层,使地层的裂缝扩大和造成新的裂缝并填入支撑剂,从而提高地层的渗透率。支撑剂和压裂液为压裂必需的材料。

[0003] 目前市场上的常规支撑剂以陶粒和石英砂为主,陶粒支撑剂有着较高的抗破碎能力(52MPa破碎率一般小于5%),圆球度好,导流能力强,但相对密度大,要求压裂液粘度较高,施工难度较大,对输送泵和管道磨损较为严重,使施工费用和设备安全风险无形增加;天然石英砂相对密度较低,便于压裂液携带输送,但由于其强度低,适合地层应力低于35MPa的地层。在常规支撑剂表面覆膜一层树脂薄膜,称为树脂覆膜支撑剂,树脂覆膜支撑剂能大幅度降低支撑剂的破碎率、浊度、酸溶解度,提高支撑剂的导流能力和延长压裂时效性。压裂液的作用是传递压力、实现现场地层制造裂缝和携带支撑剂进入裂缝。

[0004] 中国专利申请201510266248.7公开一种用于清水压裂的自悬浮支撑剂,包括内核骨料颗粒和包覆在内核骨料颗粒表面的复合树脂包覆层;所述复合树脂包覆层由以下重量份数的组分组成:水溶性树脂1.5~4.5份、水可溶胀聚合物0.8~2份、交联剂0.1~0.2份、分散剂0.05~0.1份;其中水溶性树脂与所述内核骨料颗粒的质量比为1.5~4.5:100。所述水溶性树脂为水溶性环氧树脂、水溶性聚氨酯树脂、水溶性酚醛树脂、水溶性丙烯酸树脂以及它们的水溶性改性聚合物中的任意一种。所述水可溶胀聚合物为聚丙烯酰胺、羟丙基纤维素或羟乙基纤维素。所述交联剂为硝酸甘油、甘油三乙酸酯、聚环氧乙烷或聚环氧丙烷。该专利存在的问题是所述水溶性树脂(水溶性环氧树脂、水溶性聚氨酯树脂、水溶性酚醛树脂、水溶性丙烯酸树脂)只是物理包覆在石英砂或陶粒表面,没有发生固化反应,将该种自悬浮支撑剂放入清水中搅拌时,水溶性树脂在水中溶解,包覆在石英砂或陶粒表面上的可溶胀聚合物将同石英砂或陶粒分离,石英砂或陶粒会沉降,可溶胀聚合物起不到悬浮作用。

[0005] 中国专利申请201410479945.6公开了一种自悬浮支撑剂,所述自悬浮支撑剂是在骨料上粘连至少一层水溶性高分子材料形成,在常温下与天然水混合后在水中膨胀并溶解,处于悬浮状态并在一定时间内维持该状态。所述水溶性高分子材料的用量为骨料用量的0.1~1.5Wt%,所述水溶性高分子材料选自聚己酸内酯、胍胶、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇和聚丙烯酰胺中的一种或多种,所述胍胶为羟丙基胍胶和/或羧甲基羟丙基胍胶,所述聚丙烯酰胺为阴离子聚丙烯酰胺。所述水溶性高分子材料通过粘结剂粘连在骨料上形成,所述粘结剂的用量为骨料用量0.1~0.7Wt%,所述粘结剂选自酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂中的任意一种或多种,所述酚醛树脂为热塑性酚醛树脂和/或热固性酚醛树脂;所述环氧树脂使用环氧当量为0.09~0.14mol/100g的环氧树脂;所述不饱和聚酯树脂为邻苯型不饱和聚酯树脂、间苯型不饱和聚酯树脂、二甲苯型不饱和聚酯树脂、双酚A型不饱和聚酯树

脂、卤代不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂中的一种或多种；所述树脂分别为a) 环氧树脂，或b) 不饱和聚酯树脂，或c) 热塑性和/或热固性酚醛树脂，相对应的，所述固化剂分别为a) 脂肪族胺及其加成物、叔胺及其盐、芳香族胺及其改性体、咪唑、高分子预聚体，b) 过氧化酰类、过氧化脂，c) 多聚甲醛或六次甲基四胺。该专利存在的问题是在所述的水溶性高分子材料中，聚己酸内酯和聚乙酸乙烯酯不溶于水（聚己酸内酯有优良的生物相容性、记忆性、生物可降解性等，但不溶于水；聚乙酸乙烯酯为无色黏稠液或淡黄色透明玻璃状颗粒，软化点约为38℃，不能与脂肪和水互溶）；胍胶、聚乙烯醇和聚丙烯酰胺溶于水中，只有当胍胶、聚乙烯醇和聚丙烯酰胺交联形成凝胶时才能吸水膨胀，但本专利没有对胍胶、聚乙烯醇和聚丙烯酰胺进行交联，起不到吸水使支撑剂体积膨胀的作用，只是增加水的粘度。还有水溶性高分子材料通过粘结剂粘连在骨料上的粘结剂选自酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂中的任意一种或多种，该类粘结剂按本专利条件固化后遇水不能膨胀，一方面限制粘结剂内部的水溶性高分子材料膨胀，另一方面粘结剂表面的水溶性高分子材料由于溶解容易脱离支撑剂本体。

[0006] 中国专利申请201280042615.X公开了改性支撑剂，所述改性支撑剂含有支撑剂颗粒和水凝胶涂层。其中，将所述水凝胶涂层施覆于支撑剂颗粒的表面，并且在该表面上局部化以生产改性支撑剂。水凝胶涂层可含有水可溶胀的聚合物。在实施方式中，水凝胶涂层以液体施覆于可含有溶剂或载体流体的表面；通过除去溶剂或载体流体，液体水凝胶涂层可变为干燥的水凝胶涂层。在实施方式中，与含水流体接触，干燥的水凝胶涂层能膨胀体积，以形成具有大于干燥的水凝胶涂层至少约10%的厚度的溶胀的水凝胶涂层。在实施方式中，水凝胶涂层含有选自由以下组成的组的聚合物：聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、丙烯酰胺与丙烯酸盐的共聚物、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、瓜耳胶、羧甲基瓜耳胶、羧甲基羟丙基瓜耳胶、疏水关联可溶胀的乳液聚合物和胶乳聚合物。在实施方式中，改性支撑剂还含有交联剂；所述交联剂可以含有共价交联剂，并且所述共价交联剂可以含有选自由以下组成的组的官能团：环氧化物、酸酐、醛、二异氰酸酯和碳二亚胺。在实施方式中，共价交联剂可选自由以下组成的组：聚乙二醇、二缩水甘油基醚、表氯醇、马来酸酐、甲醛、乙二醛、戊二醛、甲苯二异氰酸酯和亚甲基二苯基二异氰酸酯、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺。在实施方式中，所述改性支撑剂还含有选自由以下组成的组的醇：乙二醇、丙二醇、甘油、丙醇和乙醇。该专利存在的问题是水凝胶涂层以液体施覆于可含有溶剂或载体流体的表面，通过除去溶剂或载体流体，液体水凝胶涂层可变为干燥的水凝胶涂层。该过程一方面涂覆干燥过程复杂；另一方面没有粘合剂将水凝胶同支撑剂本体粘接，水凝胶在压裂过程中搅拌时容易从支撑剂表面脱离，起不到增大支撑剂体积的作用。

[0007] 在油气井压裂增产过程中，为了降低压裂液的用量和减少压裂液对地层的伤害，对支撑剂的要求是强度越高和密度越低，实现清水压裂最理想。但目前适合压裂施工的支撑剂视密度大于 2.50g/cm^3 ，不能满足在水中悬浮的条件，无法实现清水压裂。

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 本发明的目的是解决上述现有技术中存在如下问题：自悬浮支撑剂要么支撑剂表面上的水凝胶层在压裂搅拌过程容易同支撑剂本体脱离，起不到增大支撑剂体积达到悬浮

的目的,要么所选的粘结剂溶于水或所选的粘结剂固化后在水中没有膨胀性,影响水可膨胀聚合物的性能,要么所选的水溶性高分子材料如胍胶、聚乙烯醇和聚丙烯酰胺等没有凝胶化,在水中溶解不能膨胀。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明开发一种水中可悬浮支撑剂及其制备方法,该支撑剂不仅能在水中悬浮,而且支撑剂表面的水凝胶层在压裂搅拌过程中不脱离支撑剂,实现真正增大支撑剂的体积、达到压裂过程中能悬浮的目的。

[0012] 本发明的水中可悬浮支撑剂包括支撑剂骨料、膨胀层以及骨料与膨胀层之间的界面过渡层;所述膨胀层包含水凝胶干粉和用于粘结水凝胶干粉并在水中可溶胀的粘合剂;所述界面过渡层包含作为界面过渡层树脂的环氧树脂和/或热塑性酚醛树脂。

[0013] 所述膨胀层可以包含聚氨酯粘合剂和水凝胶干粉。在这种情况下,聚氨酯粘合剂可以占骨料重量的0.1~2%,水凝胶干粉可以占骨料重量的0.1~4%;界面过渡层可以占骨料重量的0.1~4%。该组成比例的支撑剂不仅在水中具有自悬功能,而且由于界面过渡层解决了骨料同膨胀层之间的粘结牢固性问题,在压裂输送过程中支撑剂悬浮性稳定,同时界面过渡层能增强骨料的强度,大大降低骨料的破碎率。

[0014] 当所述界面过渡层包含环氧树脂时,所用固化剂可以选自脂环族多胺、芳香族多胺、改性脂环族多胺和/或改性芳香族多胺,固化剂的用量占环氧树脂重量的10~40%;当所述界面过渡层包含热塑性酚醛树脂时,所用固化剂可以为六次甲基四胺,固化剂占酚醛树脂重量的10~20%。

[0015] 此外,所述界面过渡层可以包含偶联剂,所述偶联剂可以占过渡层树脂重量的0.5~2%。所述偶联剂可以为硅烷偶联剂,选自 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、N,N-双(β -羟乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、苯胺基甲撑三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷。所述偶联剂与过渡层树脂重量之比为0.1~3:100,优选0.5~2:100。所述偶联剂的选择和配比可以很好地增强树脂同骨料之间的粘结强度。

[0016] 所述聚氨酯粘合剂可以由多异氰酸酯和水溶性磺酸盐聚酯多元醇组成。

[0017] 为了实现本发明的目的,本发明提供磺酸盐聚酯多元醇的合成方法。该方法包括如下步骤:使磺酸盐、二元酸和二元醇在酯化和醇解催化剂存在下,于140~175℃反应,当反应物清亮透明、酸值小于90mgKOH/g后,加入二元酸和/或二元酸酐以及三元醇于140~200℃发生缩聚反应,至酸值小于1mgKOH/g、羟值在50~100mgKOH/g之间,得到目标产物,其中磺酸盐的使用量与二元酸和/或二元酸酐的总使用量的摩尔比为1:20~4,优选为1:10~5,三元醇与二元醇的摩尔比为1:30~10,优选为1:20~15,首次加入的二元酸与第二次加入的二元酸和/或二元酸酐的摩尔比为1:0.8~5,优选1:1~3,更优选1:2,二元醇和三元醇与二元酸和/或二元酸酐的总使用量的摩尔比为1.05~1.3:1。所述磺酸盐优选为间苯二甲酸磺酸钠或间苯二甲酸二甲酯磺酸钠或其混合物。

[0018] 本发明的水中可悬浮支撑剂的制备方法包括下述步骤:

[0019] 1) 将骨料加热,在搅拌下加入含有偶联剂的界面过渡层组成成分,使过渡层覆膜在骨料上,再加入固化剂进行固化,所述偶联剂占过渡层重量的0.5~2%;

[0020] 2) 加入水中可溶胀的粘合剂和水凝胶干粉并搅拌;

[0021] 3) 将物料冷却、破碎并过筛。

[0022] 发明效果

[0023] 本发明提供的水中可悬浮支撑剂不仅支撑剂颗粒能够在水中悬浮，而且支撑剂表面的水凝胶层在压裂搅拌过程中不会脱离支撑剂颗粒本体，真正实现增大支撑剂的体积、达到压裂过程中能悬浮的目的，同时水凝胶用量比目前常规压裂所用瓜耳胶或改性瓜耳胶用量大幅下降，对地层伤害小，水凝胶破胶完全，有利于提高导流能力，并且压裂施工工艺简单、成本低。

具体实施方式

[0024] 本发明提供的自悬浮支撑剂包含支撑剂骨料、膨胀层以及用于解决骨料与膨胀层之间界面问题的界面过渡层。

[0025] 所述支撑剂骨料可以为本领域常用的支撑剂骨料，只要其符合SY/T5108—2014《水力压裂和砾石充填作业用支撑剂性能测试推荐方法》中规定的指标。本发明中的支撑剂骨料优选使用天然石英砂和/或陶粒。

[0026] 为了提高支撑剂的强度并且使骨料与膨胀层粘接牢固，用环氧树脂和/或热塑性酚醛树脂作为界面过渡层树脂对骨料覆膜，保证支撑剂的强度和界面性能。在这种情况下，所述树脂可以占骨料重量的0.5~4%，优选1.0~3%。如果为了单独改善支撑剂骨料与膨胀层的界面问题，所述树脂可以占骨料重量的0.2~1%，在该树脂用量的情况下支撑剂成本比较低。

[0027] 当所述界面过渡层树脂为环氧树脂时，优选价廉且覆膜工艺性好的双酚A型环氧树脂，例如可以选自商购可得的E-21、E-20、E-14、E-13中的一种或几种。用于所述环氧树脂的固化剂可以为脂环族多胺、改性脂环族多胺、芳香族多胺和/或改性芳香族多胺。其中，所述脂环族多胺优选选自异佛尔酮二胺、双氨基环己烷、二氨基二环己基甲烷、邻二胺甲基环戊烷和孟烷二胺中的一种或几种。所述芳香族多胺优选选自间苯二甲胺、二氨基二苯基甲烷、间苯二胺中的一种或几种。所述改性脂环族多胺和改性芳香族多胺优选商业上能购买到的对应改性多胺，用量优选为环氧树脂重量的5~30%。所述界面过渡层树脂为酚醛树脂时(优选的是，所用酚醛树脂的软化点大于90℃，150℃聚合速率小于90秒，游离酚含量小于0.5重量%，满足该条件的界面过渡层树脂符合环保要求，并能够满足良好的覆膜性能)，所用固化剂可以为六次甲基四胺，其用量优选为酚醛树脂重量的10~20%。该比例的固化剂可以使热塑性酚醛树脂膜的强度得到很好的增强。

[0028] 所述偶联剂可以选自本领域技术人员已知的各种偶联剂。为了提高界面过渡层树脂与支撑剂骨料的粘接强度，优选所述偶联剂为硅烷偶联剂。硅烷偶联剂的实例包括 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、苯胺基甲撑三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷等。所述偶联剂的用量优选为界面过渡层树脂重量的0.1~2%，更优选为0.5~1%。所述偶联剂的选择和配比可以很好地增强树脂同骨料之间的粘接强度。

[0029] 根据本发明的一种优选实施方案，本发明的界面过渡层树脂为环氧树脂时，该树脂的环氧值大于0.12摩尔/100克；本发明的界面过渡层树脂为热塑性酚醛树脂时，该树脂的软化点大于85℃，150℃聚合速率小于120秒，游离酚含量小于0.5%。满足上述条件的界面过渡层树脂符合环保要求，并能够满足良好的覆膜性能。

[0030] 根据本发明的一种优选实施方案，本发明的水中可悬浮支撑剂的膨胀层包含聚氨

酯粘合剂和水凝胶干粉，聚氨酯粘合剂由多异氰酸酯和水溶性磺酸盐聚酯多元醇组成。

[0031] 用于制备所述磺酸盐聚酯多元醇的磺酸盐优选为间苯二甲酸磺酸钠或间苯二甲酸二甲酯磺酸钠或其混合物。在磺酸盐聚酯多元醇的制备方法中，间苯二甲酸磺酸钠或间苯二甲酸二甲酯磺酸钠与二元酸和/或二元酸酐的摩尔比为1:20~4，优选为1:10~5；三元醇与二元醇的摩尔比为1:30~10，优选为1:20~15。所述三元醇可以为甘油或三羟甲基丙烷或其混合物。所述二元酸可以为间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸、癸二酸、反丁烯二酸、衣康酸、柠康酸或氯代顺丁烯二酸或其混合物，所述二元酸酐可以为六氢苯酐、苯酐、纳迪克酸酐、四氢苯酐和顺丁烯二酸酐或其混合物；所述二元醇可以为乙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、三缩四乙二醇、聚乙二醇-400、聚乙二醇-600、聚乙二醇-800、聚乙二醇-1000、新戊二醇或其混合物。

[0032] 本发明所述的磺酸盐聚酯多元醇合成工艺为两步法，可以具体地包括如下步骤：先将间苯二甲酸磺酸钠或间苯二甲酸二甲酯磺酸钠、二元酸（总酸量的一半）、二元醇和酯化和醇解催化剂加入反应釜中，通氮气保护，升温到120℃开始搅拌，加热到140℃后，逐步升温到170℃，在170~175℃保温，直至酸值小于90mgKOH/g并且反应物清亮透明，降温到160℃以下，加入剩余二元酸（或酸酐）和三元醇，在140~160℃保温一小时后，逐步升温到190℃，在升温过程中控制内温不超过103℃，在190~200℃保温，当酸值小于90mgKOH/g时，抽真空至酸值降到1mgKOH/g以下，得到目标产物。

[0033] 其中所述的酯化和醇解催化剂可以为锌、钛或锡的化合物，如醋酸锌、二丁基氧化锡和钛酸四丁酯，其用量占所有物料重量的0.005~0.2%，适宜的用量为0.05~0.1%。

[0034] 组成聚氨酯粘合剂的多异氰酸酯可以选自苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二甲苯甲烷二异氰酸酯、乙苯二异氰酸酯、环己基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯（简称PAPI），其平均官能度为2.5~2.6。

[0035] 本发明使用的水凝胶干粉是一类具有三维网络结构的聚合物，在水中能够吸收大量水分而溶胀，并在溶胀之后能够继续保持其原有结构而不被溶解。凡是水溶性或亲水性的高分子，通过一定的化学交联或物理交联，都可以形成水凝胶。这些高分子按其来源可分为天然和合成两大类。天然的亲水性高分子包括多糖类（淀粉、纤维素、海藻酸、壳聚糖等）和多肽类（胶原、聚L-赖氨酸、聚L-谷氨酸等）。合成的亲水高分子包括丙烯酸及其衍生物类（聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚N-聚代丙烯酰胺等）。

[0036] 根据本发明的一种优选实施方案，在本发明支撑剂的制备方法中，在步骤1)中将骨料加热至180~220℃之间，然后降温，当温度降为180±20℃时，加入含有偶联剂的过渡层树脂，搅拌的时间为40±20秒，加入固化剂进行固化的时间为90±30秒，不仅保证过渡层树脂固化完全而且树脂膜也不会磨损；步骤2)中在加入水凝胶干粉之前和之后分别加入水中可溶胀的粘合剂的组成成分磺酸盐聚酯多元醇和多异氰酸酯，磺酸盐聚酯多元醇的搅拌时间为40±10秒，水凝胶干粉的搅拌时间为40±10秒，多异氰酸酯的搅拌固化的时间为120±20秒。这样可以使水凝胶干粉均匀地包覆在界面过渡层的外表面，还保证磺酸盐聚酯多元醇和多异氰酸酯固化完全而且水凝胶干粉也不会磨损，同时生产效率得到提高。另外，先升温后降温，高温可以除去骨料中水分及少量的杂质，然后再降到符合要求的温度，还可以增强覆膜强度。

[0037] 下面采用实施例的方式对本发明进行进一步详细描述。

[0038] 提供下述实施例是为了更好地进一步理解本发明，本发明并不局限于所述最佳实施方式。实施例不对本发明的内容和保护范围构成限制，任何在本发明的启示下或是将本发明与其他现有技术的特征进行组合而得出的具有权利要求所述特征的产品或方法，均落在本发明的保护范围之内。

[0039] 实施例所用原料来源：

[0040] 热塑性酚醛树脂商购于山东圣泉化工股份有限公司或南通住友电木有限公司，双酚A型环氧树脂商购于巴陵石油化工有限责任公司，水凝胶干粉商购于北京华瑞祥科技有限公司的A1水凝胶干粉或任丘泉兴化工有限公司的K4水凝胶干粉。

[0041] 各实施例中未注明具体技术或条件者，按照本领域内的文献所描述的常规技术或条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过商购获得的常规商品。

[0042] 实施例1

[0043] 磺酸盐聚酯多元醇合成实施例1：将间苯二甲酸二甲酯磺酸钠11.1千克、间苯二甲酸18.7千克、一缩二乙二醇15.9千克、二缩三乙二醇27.0千克和醋酸锌50克加入反应釜中，通氮气保护，升温到120℃开始搅拌，加热到140～160℃保温一小时，逐步升温到170℃，在170～175℃保温，当酸值小于90mgKOH/g并且反应物完全清亮透明时，降温到140℃，加入苯酐22.2千克和三羟甲基丙烷0.67千克，升温到140～160℃保温一小时，逐步升温到190℃，在升温过程中控制内温不超过103℃，在190～200℃保温，当酸值小于60mgKOH/g时，抽真空至酸值降到1mgKOH/g以下，得到磺酸盐聚酯多元醇，羟值46.2mgKOH/g。

[0044] 实施例2

[0045] 磺酸盐聚酯多元醇合成实施例2：将间苯二甲酸磺酸钠13.4千克、苯酐14.8千克、一缩二乙二醇16.9千克、三缩四乙二醇32.0千克和二丁基氧化锡28克加入反应釜中，通氮气保护，升温到120℃开始搅拌，加热到140～160℃保温一小时，逐步升温到170℃，在170～175℃保温，当酸值小于90mgKOH/g时降温到160℃，加入苯酐22.2千克和三羟甲基丙烷2.6千克，升温到140～160℃保温一小时，逐步升温到190℃，在升温过程中控制内温不超过103℃，在190～200℃保温，当酸值小于60mgKOH/g时，抽真空至酸值降到1mgKOH/g以下，得到磺酸盐聚酯多元醇，羟值57.6mgKOH/g。

[0046] 实施例3

[0047] 磺酸盐聚酯多元醇合成实施例3：将间苯二甲酸二甲酯磺酸钠22.2千克、苯酐11.1千克、二缩三乙二醇33.75千克、聚乙二醇45.0千克和醋酸锌56克加入反应釜中，通氮气保护，升温到120℃开始搅拌，加热到140～160℃保温一小时，逐步升温到170℃，在170～175℃保温，当酸值小于90mgKOH/g时降温到160℃，加入苯酐22.2千克和三羟甲基丙烷5.4千克，升温到140～160℃保温一小时，逐步升温到190℃，在升温过程中控制内温不超过103℃，在190～200℃保温，当酸值小于60mgKOH/g时，抽真空至酸值降到1mgKOH/g，得到磺酸盐聚酯多元醇，羟值52.1mgKOH/g。

[0048] 实施例4

[0049] 将3千克粒径为850/425μm(20/40目)的石英砂加热到220℃后放入自制混砂机中搅拌，冷却到200℃后加入环氧树脂45克和γ—缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷0.3克并搅拌40秒，加入二氨基二苯基甲烷5.4克并搅拌固化150秒；降温到140℃后加入实施例1制备的磺酸盐聚酯多元醇18.6克并搅拌40秒，加入水凝胶干粉60克搅拌40秒，加入甲苯二异氰酸

酯5.4克搅拌固化，直至颗粒完全分散，冷却、过筛，得到本发明的可悬浮支撑剂。

[0050] 实施例5(对比例)

[0051] 将3千克粒径为 $850/425\mu\text{m}$ (20/40目)的石英砂加热到 220°C 后放入自制混砂机中搅拌，冷却到 140°C 后加入实施例1制备的磺酸盐聚酯多元醇18.6克并搅拌40秒，加入水凝胶干粉60克搅拌40秒，加入甲苯二异氰酸酯5.4克搅拌固化，直至颗粒完全分散，冷却、过筛，得到对比支撑剂。

[0052] 实施例6(对比例)

[0053] 将3千克粒径为 $850/425\mu\text{m}$ (20/40目)的石英砂加热到 220°C 后放入自制混砂机中搅拌，冷却到 180°C 后加入酚醛树脂18.6克并搅拌40秒，加入水凝胶干粉60克搅拌40秒，加入六次甲基四胺溶液3.7搅拌固化，直至颗粒完全分散，冷却、过筛，得到对比支撑剂。

[0054] 表1.实施例4、5和6结果对比

[0055]

支撑剂	52MPa破碎率, %	膨胀倍数	水中用玻璃棒搅拌
实施例4	2.4	7.9	基本无脱壳现象
实施例5	11.8	5.1	脱壳严重
实施例6	13.6	2.3	脱壳严重

[0056] 注:150ml烧杯加入20克支撑剂，加100ml水，观测支撑剂膨胀倍数和脱壳现象

[0057] 实施例7

[0058] 将3千克粒径为 $850/425\mu\text{m}$ (20/40目)的低密陶粒(萍乡市亿鑫高科陶瓷有限公司生产，体积密度 1.35g/cm^3 ，视密度 2.38g/cm^3)加热到 220°C 后放入自制混砂机中搅拌，冷却到 200°C 后加入酚醛树脂60克(树脂中含1%的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷)并搅拌45秒，加入六次甲基四胺水溶液(六次甲基四胺与水的质量比为1:2)27克并搅拌固化140秒；降温到 140°C 后加入实施例2制备的磺酸盐聚酯多元醇26.3克并搅拌30秒，加入水凝胶干粉75克搅拌50秒，加入多亚甲基多苯基异氰酸酯(PM-200)3.8克搅拌固化，直至颗粒完全分散，冷却、过筛，得到本发明的可悬浮支撑剂。

[0059] 实施例8(对比例)

[0060] 将3千克粒径为 $850/425\mu\text{m}$ (20/40目)的与实施例7相同的低密陶粒加热到 220°C 后放入自制混砂机中搅拌，冷却到 140°C 后加入实施例2制备的磺酸盐聚酯多元醇26.3克并搅拌40秒，加入水凝胶干粉75克搅拌50秒，加入多亚甲基多苯基异氰酸酯(PM-200)3.8克搅拌固化，直至颗粒完全分散，冷却、过筛，得到对比支撑剂。

[0061] 实施例9(对比例)

[0062] 将3千克粒径为 $850/425\mu\text{m}$ (20/40目)的与实施例7相同的低密陶粒加热到 220°C 后放入自制混砂机中搅拌，冷却到 200°C 后加入环氧树脂26.8克并搅拌50秒，加入水凝胶干粉75克搅拌50秒，加入二氨基二苯基甲烷3.2克搅拌固化，直至颗粒完全分散，冷却、过筛，得到对比支撑剂。

[0063] 表2.实施例7、8和9结果对比

[0064]

支撑剂	69MPa破碎率, %	膨胀倍数	水中用玻璃棒搅拌
实施例7	1.9	10.3	基本无脱壳现象
实施例8	9.8	6.7	脱壳严重
实施例9	7.6	2.9	脱壳严重

[0065] 注:150ml烧杯加入20克支撑剂,加100ml水,观测支撑剂膨胀倍数和脱壳现象

[0066] 实施例10

[0067] 将3千克粒径为425/212μm(40/70目)的低密陶粒(萍乡市亿鑫高科陶瓷有限公司生产,体积密度1.18g/cm³,视密度2.23g/cm³)加热到230℃后放入自制混砂机中搅拌,冷却到210℃后加入酚醛树脂75克(树脂中含0.5%的γ-氨基丙基三乙氧基硅烷)并搅拌50秒,加入六次甲基四胺水溶液(六次甲基四胺与水的质量比为1:2)34克并搅拌固化120秒;降温到140℃后加入实施例3制备的磺酸盐聚酯26.5克并搅拌40秒,加入水凝胶干粉75克搅拌50秒,加入多亚甲基多苯基异氰酸酯(PM-200)3.5克搅拌固化,直至颗粒完全分散,冷却、过筛,得到本发明的可悬浮支撑剂。

[0068] 实施例11(对比例)

[0069] 将3千克粒径为425/212μm(40/70目)与实施例8相同的低密陶粒加热到220℃后放入自制混砂机中搅拌,冷却到140℃后加入实施例3制备的磺酸盐聚酯多元醇26.5克并搅拌40秒,加入水凝胶干粉75克搅拌50秒,加入多亚甲基多苯基异氰酸酯(PM-200)3.5克搅拌固化,直至颗粒完全分散,冷却、过筛,得到对比支撑剂。

[0070] 表3.实施例10和11结果对比

[0071]

支撑剂	86MPa破碎率, %	膨胀倍数	水中用玻璃棒搅拌
实施例10	1.5	12.1	基本无脱壳现象
实施例11	12.8	7.9	脱壳严重

[0072] 注:150ml烧杯加入20克支撑剂,加100ml水,观测支撑剂膨胀倍数和脱壳现象

[0073] 可悬浮支撑剂上水凝胶降解实验

[0074] 70℃降解:在150毫升的烧杯中分别放入实施例4—11的支撑剂各30克,加入含0.06重量%过硫酸铵的自来水各100克,放入70℃恒温水浴中保温,4小时后支撑剂上的水凝胶全部降解。

[0075] 50℃降解:在150毫升的烧杯中分别放入实施例4—11的支撑剂各30克,加入含0.03重量%过硫酸铵和0.03重量%高碘酸钾的自来水100克,放入50℃恒温水浴中保温,12小时后支撑剂上的水凝胶全部降解。