

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **041134**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.09.16**

(21) Номер заявки  
**202090492**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.08.22**

(51) Int. Cl. **C08B 31/00** (2006.01)  
**C08F 251/00** (2006.01)  
**C09K 8/514** (2006.01)  
**C09K 8/516** (2006.01)  
**C08J 3/12** (2006.01)

---

(54) **ПРОДУКТ С КРАХМАЛСОДЕРЖАЩИМИ МИКРОСФЕРАМИ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ**

---

(31) **201710720850.2; 201710720863.X;  
201710720851.7; 201710720844.7;  
201710720864.4; 201710720862.5**

(32) **2017.08.22**

(33) **CN**

(43) **2020.07.03**

(86) **PCT/CN2018/101771**

(87) **WO 2019/037743 2019.02.28**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ЧАЙНА ПЕТРОЛИУМ ЭНД  
КЕМИКАЛ КОРПОРЕЙШН;  
ДАЛЯНЬ РИСЕРЧ ИНСТИТЬЮТ  
ОФ ПЕТРОЛЕУМ ЭНД  
ПЕТРОКЕМИКАЛС, СИНОПЕК  
КОРП. (CN)**

(72) Изобретатель:  
**Ян Чао, Ван Чэн, Инь Цзэюнь, Лю  
Цюаньзе (CN)**

(74) Представитель:  
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,  
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев  
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В. (RU)**

(56) **CN-A-106749921  
CN-A-106389345  
CN-A-102008926  
CN-A-104785179  
WO-A1-03035793  
WO-A1-8903674  
CN-A-104761691**

(57) Раскрыты продукт с крахмалсодержащими микросферами, способ его получения и его применение. Размер частиц крахмалсодержащих микросфер имеет равномерно распределенную полидисперсность в области кучности размера частиц, причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: разделение области кучности размера частиц на  $n$  равных интервалов, где доля микросфер в каждом интервале составляет  $(I)$ , где  $n$  является целым числом больше 1. Способ получения включает сначала взаимодействие крахмала с небольшим количеством эпоксихлорпропана, затем взаимодействие полученного продукта с цвиттерионным поверхностно-активным веществом с последующим заключительным сшиванием с получением микросфер. Крахмалсодержащие микросферы, полученные согласно настоящему изобретению, являются полидисперсными крахмалсодержащими микросферами с равномерным распределением по размеру частиц, где размер частиц находится в диапазоне 0,1-500 мкм.

$$\frac{100}{n}\% \pm \frac{10}{n}\%$$

(I)

**B1****041134****041134 B1**

### Область техники

Настоящее изобретение относится к области микросфер, и в частности относится к продукту с крахмалсодержащими микросферами, способу его получения и его применению.

### Уровень техники

Способ бурения с временным блокирующим экранированием для защиты нефтегазового пласта (для краткости - способ с временным блокирующим экранированием) в основном используют для решения проблемы защиты нефтегазового пласта в части скважины, не защищенной обсадными трубами, в системе горной породы с многоуровневым давлением, в частности, два неблагоприятных фактора (перепад давления и твердофазные частицы бурового раствора), которые разрушают нефтегазовый пласт в процессе бурения нефтегазового пласта, используют и превращают в благоприятные факторы для защиты нефтегазового пласта, чтобы снизить разрушение бурового раствора, цементной пасты, перепад давления и время проникновения в нефтегазовый пласт.

Основная концепция способа бурения с временным блокирующим экранированием для защиты нефтегазового пласта, состоит в том, что, когда бурят нефтегазовый пласт, перепад давления, образующийся между давлением колонны бурового раствора и давлением нефтегазового пласта, побуждает твердые частицы (временный блокирующий агент), специально добавленные в буровой раствор, входить в поровые каналы нефтегазового пласта за очень короткое время, неглубоко и по существу вблизи стенки скважины быстро образуется блокирующая зона, предотвращается непрерывное проникновение бурового раствора в нефтегазовый пласт и снижается разрушающее действие бурового раствора на нефтегазовый пласт. Толщина блокирующей зоны должна быть значительно меньше, чем глубина перфорационных отверстий, чтобы разблокировать зону через перфорационные отверстия в процессе осуществления заканчивания скважины.

В настоящее время состав с микросферами широко используют в качестве временного блокирующего агента для защиты нефтегазовых пластов и широко исследуют крахмалсодержащие микросферы. В уровне техники еще есть исследования монодисперсных или полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, и CN 201010546156.1 и CN 201410236878.5 раскрывают два способа получения монодисперсных крахмалсодержащих микросфер. В CN 201510151917.6 раскрыт способ получения наноразмерных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. В CN 201510175382.6 предложен способ получения полимерных микросфер с постепенно изменяющимся размером частиц.

В CN 107129560A раскрыт способ получения гранулированного временного блокирующего агента, который включает следующие стадии: сначала перемешивание и смешивание кукурузного крахмала, пахимана и т.п., добавление по каплям раствора гидроксида натрия при низкой температуре для проведения реакции, добавление по каплям раствора хлоруксусной кислоты, затем нагревание при перемешивании и фильтрование, проведение диализа фильтрата, концентрирование с получением концентрированного раствора, смешивание концентрированного раствора с абсолютным этиловым спиртом при низкой температуре, затем фильтрование, сушка остатка на фильтре, смешивание с водой и т.п. для получения смешанного раствора А, смешивание с акриловой кислотой, аммиачной водой и т.п. в качестве исходных материалов с получением смешанного раствора В, добавление смешанного раствора В в смешанный раствор А, одновременное добавление поверхностно-активного вещества и т.п. с получением вязкой жидкости, охлаждение вязкой жидкости, выстаивание, сушка и измельчение. Однако состоящий из частиц временный блокирующий агент, полученный этим способом, имеет хороший временный блокирующий эффект, когда используется в конкретной горной породе, но плохой временный блокирующий эффект, когда используется в другой горной породе.

В WO 03035793A1 раскрыт буровой раствор, который включает применение крахмала, сшитого с эпоксилорпропаном в качестве мостикового агента, при этом полученный на фильтре осадок легко удаляется в очень умеренных условиях.

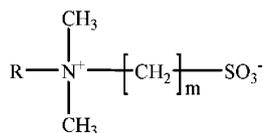
### Сущность изобретения

С целью преодоления недостатков предшествующего уровня техники в настоящем изобретении предложены продукт с крахмалсодержащими микросферами и способ его получения и его применение, где крахмалсодержащие микросферы имеют преимущества равномерно распределенной полидисперсности, низкой стоимости, прекрасного эффекта временной блокировки при использовании в различных горных породах и т.п.

В первом аспекте настоящего изобретения предложен продукт с крахмалсодержащими микросферами, где размер частиц крахмалсодержащих микросфер имеет равномерно распределенную полидисперсность в области кучности размера частиц, при этом распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: деление области кучности размера частиц на  $n$  равных интервалов, в которых доля микросфер в каждом интервале является следующей:

$$\frac{100}{n}\% \pm \frac{10}{n}\%$$

причем  $n$  является целым числом больше 1, где указанный продукт с крахмалсодержащими микросферами содержит цвиттерное поверхностно-активное вещество формулы



в которой  $m$  представляет собой целое число от 2 до 6; R представляет собой насыщенную углеродную цепь, имеющую 1-18 атомов углерода, и где крахмалсодержащие микросферы содержат составное звено, полученное из эпоксихлорпропана в качестве сшивающего агента.

Во втором аспекте настоящего изобретения предложен способ получения продукта с крахмалсодержащими микросферами, включающий следующие стадии:

(1) добавление крахмала в воду, затем добавление солибилизатора, представляющего собой соединение, содержащее гидроксил и третичный азот, перемешивание до однородности и затем добавление первого сшивающего агента для проведения реакции в условиях реакции сшивания;

(2) добавление цвиттерионного поверхностно-активного вещества, указанного в п.1, в сырьевой раствор, полученный на стадии (1), и перемешивание до однородности;

(3) медленное добавление второго сшивающего агента и раствора неорганической соли в сырьевой раствор, полученный на стадии (2), при постоянной скорости при температуре 30-60°C для проведения реакции, при этом первый сшивающий агент и второй сшивающий агент представляют собой эпоксихлорпропан.

В настоящем изобретении также предложен продукт с крахмалсодержащими микросферами, полученный указанным выше способом, и применение указанного выше продукта с крахмалсодержащими микросферами во временном блокирующем агенте для защиты нефтегазового пласта.

Крахмалсодержащие микросферы, предложенные в настоящем изобретении, могут проявлять хороший эффект при добавлении в количестве 0,5-5 мас.% от массы бурового раствора, проявлять хорошую блокирующую способность в различных горных породах, могут эффективно блокировать поры или микротрещины с образованием плотных фильтрующих корок, предотвращать проникновение большого количества фильтрата в горную породу и снижать потери при фильтрации. Причины могут быть различны для монодисперсных и полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, полученных в предшествующем уровне техники, при этом крахмалсодержащие микросферы по настоящему изобретению являются полидисперсными микросферами с равномерно распределенными размерами частиц. Когда крахмалсодержащие микросферы применяют в составе временного блокирующего агента для защиты нефтегазового пласта, где разброс пористости в пластах является высоким из-за различия геологических структур, только монодисперсными по размеру частиц микросферами трудно удовлетворить требованиям широкого спектра, поэтому эффект при применении может не соответствовать промышленным требованиям. В то же время, существующие мультидисперсные микросферы имеют нормальное распределение, эффективный диапазон размеров частиц является узким, и эффект также значительно ограничен. Равномерно распределенные полидисперсные крахмалсодержащие микросферы, предложенные в настоящем изобретении, могут хорошо решить эти проблемы, а именно микросферы имеют равную долю в любом интервале размера частиц, высокое содержание микросфер и явный временный блокирующий эффект и могут соответствовать общим требованиям.

Крахмалсодержащие микросферы с полидисперсностью с равномерным распределением по размеру частиц (а именно доля микросфер является равной в любом интервале размера частиц) можно получить способом получения крахмалсодержащих микросфер по настоящему изобретению, и причина этого, возможно, состоит в том, что линейная часть цепи крахмала имеет структурный размер, равный размеру разветвленной части цепи крахмала, и они имеют близкие размеры молекул, полученных в результате соединения триэтанолamina и эпоксихлорпропана, в частности операции добавления эпоксихлорпропана в две стадии, так что образующиеся микросферы легче регулировать, и распределение по размеру частиц является равномерным. Затем в процессе сшивания крахмала в микросферы при использовании цвиттерионного поверхностно-активного вещества и медленном добавлении неорганической соли и эпоксихлорпропана с равномерной скоростью при их соединении размер частиц образующихся крахмалсодержащих микросфер изменяется линейно, с получением таким образом полидисперсных крахмалсодержащих микросфер с равномерно распределенным размером частиц. Мономеры (содержащие один или более катионных мономеров, анионных мономеров, цвиттерионных мономеров и неионных мономеров) добавляют в способ получения крахмалсодержащих микросфер для проведения модификации сополимеризации на крахмале, так что свойства микросфер, такие как солеустойчивость, термостойкость, затрудненность рассеяния оправки вследствие гидратации, то есть стабилизация ствола скважины и т.п. заметно улучшаются.

#### Краткое описание чертежей

На фиг. 1 показан график распределения частиц по размеру для крахмалсодержащих микросфер по настоящему изобретению.

На фиг. 2 показан инфракрасный спектр крахмалсодержащих микросфер по настоящему изобретению.

На фиг. 3 показан инфракрасный спектр сырья крахмала, используемого в примере настоящего изобретения.

бретения.

### Подробное описание

Конечные точки диапазонов и любые значения, раскрытые в данном описании, не ограничены точным диапазоном или значением, и следует понимать, что эти диапазоны или значения включают значения, близкие к этим диапазонам или значениям. Для числовых диапазонов конечные точки каждого диапазона и отдельные точечные значения можно объединять друг с другом с получением одного или более новых числовых диапазонов, и такие числовые диапазоны следует считать раскрытыми в данном описании.

В настоящем изобретении равномерное распределение частиц по размеру означает, что число частиц каждого размера является равным в области кучности размера частиц. Область кучности размера частиц представляет собой область, где распределение частиц по размеру является приблизительно линейным, и не включает область, имеющую заметную точку перегиба на обоих концах, как показано на фиг. 1. Этот интервал можно определить с помощью диаграммы распределения частиц по размеру, полученной с помощью анализатора распределения частиц по размеру.

В настоящем изобретении распределение частиц по размеру определяют с помощью анализатора размера частиц Malvern 3000, причем способ определения представляет собой измерение в мокрой среде.

В настоящем изобретении для удобства исследования/описания характеристики равномерного распределения частиц по размеру согласно настоящему изобретению частицы в области кучности размера частиц разделяют на  $n$  интервалов, где  $n$  может быть любым целым числом больше 1, и в результате доля крахмалсодержащих микросфер в каждом интервале является практически одинаковой и составляет:

$$\frac{100}{n}\% \pm \frac{10}{n}\%$$

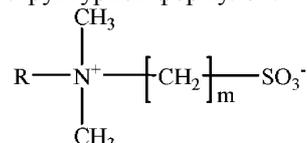
Для уменьшения необязательной экспериментальной работы и статистической обработки  $n$  в примерах настоящего изобретения предпочтительно представляет собой целое число от 4 до 10.

В настоящем изобретении контролируемый диапазон размера частиц крахмалсодержащих микросфер составляет 0,1-500 мкм, например, 0,1-5 мкм, 20-260 мкм, 50-300 мкм и 150-500 мкм. То есть в этом диапазоне размера частиц доля крахмалсодержащих микросфер в каждом интервале размеров частиц в области кучности размера частиц соответствует указанному условию. Согласно частному воплощению настоящего изобретения, крахмалсодержащие микросферы имеют распределение частиц по размеру, соответствующее любому одному или более из следующих условий: область кучности размера частиц составляет 10-170 мкм,  $n$  составляет 4, и доля микросфер в каждом интервале составляет 24,5-25,5%; область кучности размера частиц составляет 120-400 мкм,  $n$  составляет 4, и доля микросфер в каждом интервале составляет 24,5-25,5%; область кучности размера частиц составляет 50-300 мкм,  $n$  составляет 5, и доля микросфер в каждом интервале составляет 18,5-21,5%; область кучности размера частиц составляет 150-500 мкм,  $n$  составляет 7, и доля микросфер в каждом интервале составляет 13,5-15,5%; область кучности размера частиц составляет 0,7-3,7 мкм,  $n$  составляет 6, и доля микросфер в каждом интервале составляет 15,5-17,5%; область кучности размера частиц составляет 70-270 мкм,  $n$  составляет 5, и доля микросфер в каждом интервале составляет 18,5-21,0%; область кучности размера частиц составляет 20-260 мкм,  $n$  составляет 6, и доля микросфер в каждом интервале составляет 15,0-18,0%; область кучности размера частиц составляет 0,1-4,9 мкм,  $n$  составляет 6, и доля микросфер в каждом интервале составляет 15,5-18,0%.

В настоящем изобретении, как показано на фиг. 2, инфракрасный спектр крахмалсодержащих микросфер имеет небольшой пик около  $1025-1250 \text{ см}^{-1}$ , который относится к характеристическому пику колебаний C-N и имеет характеристический пик около  $1150-1350 \text{ см}^{-1}$ , который аналогичен по интенсивности характеристическому пику C-N и относится к валентным колебаниям двойных связей S=O. Инфракрасный спектр сырьевого крахмала показан на фиг. 3, и он не имеет характеристических пиков в двух указанных выше положениях.

Инфракрасный спектр настоящего изобретения был получен путем анализа на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием типа Frontier производства Perkin-Elmer.

Крахмалсодержащие микросферы по настоящему изобретению содержат цвиттерионное поверхностно-активное вещество со следующей структурной формулой:



где  $m$  представляет целое число от 2 до 6, предпочтительно  $m$  составляет 3 или 4; R представляет насыщенную углеродную цепь, имеющую 1-18 атомов углерода, предпочтительно 12-18 атомов углерода. Предпочтительно, за исключением концевого атома углерода, углеродная цепь цвиттерионного поверхностно-активного вещества содержит монозамещенную функциональную группу. Эта группа может представлять собой гидроксильную группу, аминогруппу или карбоксильную группу. Таким образом, R предпочтительно представляет собой насыщенную углеродную цепь, имеющую 1-18 атомов углерода, предпочтительно 12-18 атомов углерода, имеющую гидроксильную группу, аминогруппу или карбок-

сильную группу в качестве заместителя на одном или более атомов углерода, за исключением концевых атомов углерода. Особенно предпочтительно, цвиттерионное поверхностно-активное вещество выбирают из одного или более веществ из соли диметилдодецилсульфопропиламмония, соли диметилгексадецилсульфоэтиламмония, соли диметилоктадецилсульфобутиламмония, соли диметил-(3-гидроксидодецил)-сульфопропиламмония, соли диметил-(6-аминотетрадецил)сульфоэтиламмония.

Крахмалсодержащие микросферы в основном содержат составные звенья, полученные из крахмала, при этом содержание составных звеньев, полученных из крахмала, составляет не менее 35-95 мас.% и предпочтительно 38-85 мас.%. Для дальнейшего улучшения термостойкости и солеустойчивости крахмалсодержащих микросфер при использовании в буровом растворе, крахмалсодержащие микросферы предпочтительно также содержат составные звенья, полученные из полимеризуемого мономера, причем полимеризуемый мономер представляет собой по меньшей мере одно вещество из анионного мономера, катионного мономера, неионного мономера и цвиттерионного мономера. Предпочтительно, составные звенья, полученные из полимеризуемого мономера, образуют графт-сополимер с составными звеньями, полученными из крахмала.

Предпочтительно цвиттерионный мономер выбирают из одного или более веществ из DMAPS (метакрилоилоксиэтил-N,N-диметилпропансульфоната), DAPS (N,N-диметилаллиламинпропансульфоната), VPPS (4-винилпиридинпропансульфоната), MAPS (N-метилдиаллилпропансульфоната) и MABS (N-метилдиаллилбутансульфоната); катионный мономер представляет собой одно или более веществ из DMC (хлорида метакрилоилоксиэтилтриметиламмония), DAC (хлорида акрилоилоксиэтилтриметиламмония), DBC (хлорида акрилоилоксиэтилдиметилбензиламмония), DMDAAC (хлорида диметилдиаллиламмония) и DEDAAC (хлорида диэтилдиаллиламмония); анионный мономер представляет собой одно или более веществ из АК (акриловой кислоты), AMPS (2-метил-2-акриламидопропансульфоновой кислоты), ФК (фумаровой кислоты), SSS (аллилсульфоната натрия) и AOIAS (2-акрилоилоксиизопентенсульфоната натрия); неионный мономер представляет собой одно или более веществ из NVP (N-винилпирролидона), AN (акрилонитрила), NVF (винилформамида) и NVA (винилацетида). Указанные выше полимерные мономеры являются коммерчески доступными.

Согласно особенно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, крахмалсодержащие микросферы также содержат составное звено, полученное из крахмала, и по меньшей мере одно из составного звена сшивающего агента и составного звена, полученного из полимеризуемого мономера, причем содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 35-95 мас.% предпочтительно 36,6-90,4 мас.%, более предпочтительно 38-85 мас.% и еще более предпочтительно 39,6-82,7 мас.%, в расчете на общее количество крахмалсодержащих микросфер. Содержание составного звена, полученного из полимеризуемого мономера, составляет 0-50 мас.%, предпочтительно 5-45,2 мас.%, а содержание составного звена сшивающего агента составляет 6-35 мас.%, предпочтительно 5-30 мас.%, более предпочтительно 8,2-26,7 мас.%. Предпочтительно содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 39,6-82,7 мас.%, содержание составного звена, полученного из полимеризуемого мономера, составляет 8,3-36,6 мас.%, и содержание составного звена сшивающего агента составляет 9,4-20,6 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы с предпочтительными компонентами демонстрируют более хорошие солеустойчивость и термостойкость.

В настоящем изобретении составное звено, полученное из крахмала, относится к составному звену, обеспечиваемому крахмалом, в крахмалсодержащей микросфере, а составное звено, полученное из полимеризуемого мономера, относится к составному звену, обеспечиваемому полимеризуемым мономером, в крахмалсодержащей микросфере. При этом присутствие каждого составного звена можно определить с помощью инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием. Содержание составного звена можно вычислить по подаваемому количеству материала.

В настоящей заявке предложен способ получения крахмалсодержащих микросфер, включающий следующие стадии:

- (1) добавление крахмала в воду, затем добавление солубилизатора, перемешивание до однородности и затем добавление первого сшивающего агента для проведения реакции в условиях реакции сшивания;
- (2) добавление цвиттерионного поверхностно-активного вещества в сырьевой раствор, полученный на стадии (1), и перемешивание до однородности;
- (3) добавление раствора неорганической соли и второго сшивающего агента в сырьевой раствор, полученный на стадии (2), при 30-60°C для проведения реакции, причем первый сшивающий агент и второй сшивающий агент являются одинаковыми или разными.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, способ также включает стадию (1-1) между стадией (1) и стадией (2): добавление полимеризуемого мономера и инициатора для проведения реакции сополимеризации. То есть полимеризуемый мономер добавляют в раствор, полученный на стадии (1), полностью растворяют и перемешивают до однородности, затем инициатор добавляют для проведения реакции при 60-80°C в течение 3-6 ч, а цвиттерионное поверхностно-активное вещество добавляют для осуществления стадии (2). Полученные крахмалсодержащие микросферы проявляют более хорошие термостойкость, солеустойчивость, стабильность стенки скважины и т.п.

Полимеризуемый мономер может, как описано выше, представлять собой одно или более веществ из катионного мономера, анионного мономера, цвиттерионного мономера и неионного мономера. Подробности были описаны выше и не будут повторяться в данном описании.

Инициатором может быть инициатор персульфатного типа, например любое одно или более веществ из персульфата калия, персульфата натрия, персульфата аммония.

Условия реакции сополимеризации с полимеризуемым мономером включают следующие: температура предпочтительно составляет 30-80°C, время предпочтительно составляет 2-8 ч, причем температура более предпочтительно составляет 45-65°C, время более предпочтительно составляет 3-5 ч.

В настоящем изобретении массовое отношение крахмала к воде может составлять 1-20:100, предпочтительно 5-15:100.

В настоящем изобретении крахмал представляет собой одно или более веществ из крахмала золотистой фасоли, крахмала тапиоки, крахмала ипомеи обыкновенной, крахмала сладкого картофеля, пшеничного крахмала, крахмала водяного каштана, крахмала лотоса орехоносного и кукурузного крахмала, и предпочтительно кукурузного крахмала и/или картофельного крахмала.

В настоящем изобретении вода предпочтительно является деионизированной водой.

В настоящем изобретении солилизатор может быть любым из различных веществ, способных повышать растворимость/набухаемость крахмала в воде для улучшения степени контакта крахмала с водой и для предотвращения агрегации крахмала, предпочтительно веществом, содержащим гидроксил и третичный N и имеющим 1-10 атомов углерода, более предпочтительно одним или более из триметаноламина, триэаноламина, трипропаноламина, N,N-бисдиэаноламина, изопропаноламина и дигликолямина, и особенно предпочтительно солилизатор представляет собой триэаноламин.

В настоящем изобретении массовое отношение крахмала к солилизатору составляет 1-20:10-50, предпочтительно 5-15:20-40.

В настоящем изобретении крахмал контактирует с водой и солилизатором при 20-80°C, более предпочтительно при 30-60°C.

В настоящем изобретении первый сшивающий агент и второй сшивающий агент являются одинаковыми или разными, при этом каждый независимо представляет собой одно или более веществ из эпоксихлорпропана, N,N-метилендиаллиламина, оксихлорида фосфора, триметафосфата натрия, адипиновой кислоты и гексаметафосфата натрия. Предпочтительно первый сшивающий агент и второй сшивающий агент являются одинаковыми. С точки зрения эффективности сшивания предпочтительно, чтобы как первый сшивающий агент, так и второй сшивающий агент представляли собой эпоксихлорпропан.

Условия реакции сшивания на стадии (1) включают следующие: температура предпочтительно составляет 20-80°C, время предпочтительно составляет 0,5-4 ч, температура более предпочтительно составляет 30-60°C, и время более предпочтительно составляет 1-3 ч.

В настоящем изобретении вид цвиттерионного поверхностно-активного вещества является таким, как описано выше, и не повторяется подробно. Количество цвиттерионного поверхностно-активного вещества составляет 0,05-10 мас.ч. относительно 1-20 мас.ч. крахмала, и предпочтительно составляет 1-6 мас.ч. относительно 5-15 мас.ч. крахмала.

Условия перемешивания на стадии (2) включают следующие: температура предпочтительно составляет 20-80°C, и время предпочтительно составляет 0,5-6 ч, при этом температура более предпочтительно составляет 30-50°C и время более предпочтительно составляет 1-3 ч.

Температура реакции на стадии (3) может составлять 20-80°C, предпочтительно 30-60°C.

На стадии (3) раствор неорганической соли и второго сшивающего агента одновременно добавляют в реакционную систему, причем добавляют медленно с постоянной скоростью, предпочтительно добавляют по каплям с постоянной скоростью. Добавление по каплям поддерживают в течение 2-20 ч, предпочтительно 5-15 ч.

Количество раствора неорганической соли составляет 0,5-200 мас.ч. относительно 1-20 мас.ч. крахмала, и предпочтительно 50-150 мас.ч. относительно 5-15 мас.ч. крахмала. При этом содержание растворенной неорганической соли составляет 0,025-50 мас.ч., предпочтительно 0,5-30 мас.ч..

В настоящем изобретении неорганическая соль может представлять собой различные неорганические соли, например, неорганическая соль может представлять одно или более веществ из соли натрия, соли калия, соли аммония, соли кальция и соли магния.

Когда неорганическая соль представляет собой соль натрия, она может, в частности, представлять собой одно или более веществ из хлорида натрия, бромида натрия, сульфата натрия, сульфита натрия, карбоната натрия, бикарбоната натрия, нитрата натрия, фосфата натрия, гидрофосфата натрия и силиката натрия. Когда неорганическая соль представляет собой соль калия, она может, в частности, представлять собой одно или более веществ из хлорида калия, бромида калия, сульфата калия, сульфита калия, карбоната калия, бикарбоната калия, нитрата калия, фосфата калия, гидрофосфата калия и силиката калия. Когда неорганическая соль представляет собой соль аммония, она может, в частности, представлять собой одно или более веществ из хлорида аммония, бромида аммония и нитрата аммония. Когда неорганическая соль представляет собой соль кальция, она может, в частности, представлять собой хлорид кальция

и/или бромид кальция. Когда неорганическая соль представляет собой соль магния, неорганическая соль может представлять собой одно или более веществ из хлорида магния, бромида магния, сульфата магния и нитрата магния.

Общее количество первого сшивающего агента и второго сшивающего агента составляет 0,105-14,6 мас.ч. относительно 1-20 мас.ч. крахмала, и предпочтительно 1,04-7,8 мас.ч. относительно 5-15 мас.ч. крахмала.

На стадии (3) реакцию продолжают в течение 1-5 ч, предпочтительно 1,5-3 ч после завершения добавления по каплям.

После завершения стадии (3) также при необходимости (в частности, принимая во внимание транспортировку продукта на большие расстояния) проводят отделение жидкости от твердого вещества и сушку твердого вещества, полученного при отделении, для получения твердого продукта с крахмалсодержащими микросферами. Сушку осуществляют в условиях, включающих температуру 30-110°C и время 2-12 ч, предпочтительно температуру 40-80°C и время 5-9 ч.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения сырьевые материалы для получения крахмалсодержащих микросфер включают следующие компоненты, в мас.ч.: 100 частей деионизированной воды, 1-20 частей крахмала, 10-50 частей триэтанолamina, 0,105-14,6 частей эпoxисхлорпропана, 0,05-10 частей цвиттерионного поверхностно-активного вещества и 0,5-200 частей раствора неорганической соли, при этом содержание растворенной неорганической соли составляет 0,025-50 частей. Предпочтительно, сырьевые материалы для крахмалсодержащих микросфер включают следующие компоненты, в мас.ч.: 100 частей деионизированной воды, 5-15 частей крахмала, 20-40 частей триэтанолamina, 1,04-7,8 частей эпoxисхлорпропана, 1-6 частей цвиттерионного поверхностно-активного вещества и 50-150 частей раствора неорганической соли, при этом содержание растворенной неорганической соли составляет 0,5-30 частей.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения сырьевой материал для крахмалсодержащих микросфер также включает инициатор и мономер, причем сырьевой материал для крахмалсодержащих микросфер включают следующие компоненты, в мас.ч.: 100 частей деионизированной воды, 1-20 частей крахмала, 10-50 частей триэтанолamina, 0,105-14,6 частей эпoxисхлорпропана, 0,05-10 частей цвиттерионного поверхностно-активного вещества, 0,1-20 частей мономера, 0,001-0,2 частей инициатора и 0,5-200 частей раствора неорганической соли, при этом содержание растворенной неорганической соли составляет 0,025-50 частей; предпочтительно 100 частей деионизированной воды, 5-15 частей крахмала, 20-40 частей триэтанолamina, 1,04-7,8 частей эпoxисхлорпропана, 1-6 частей цвиттерионного поверхностно-активного вещества, 5-15 частей мономера, 0,02-0,105 частей инициатора и 50-150 частей раствора неорганической соли, при этом содержание растворенной неорганической соли составляет 0,5-30 частей.

Согласно одному воплощению способа получения крахмалсодержащих микросфер, предложенных в настоящем изобретении, способ получения включает следующие стадии:

(1) взвешивание конкретного количества крахмала, добавление крахмала в воду, добавление конкретного количества триэтанолamina, перемешивание до однородности при 20-80°C и добавление эпoxисхлорпропана для проведения реакции;

(2) добавление цвиттерионного поверхностно-активного вещества в сырьевой раствор, полученный на стадии (1), и перемешивание до однородности;

(3) медленное добавление раствора неорганической соли и эпoxисхлорпропана в сырьевой раствор, полученный на стадии (2), с постоянной скоростью при 30-60°C и продолжение взаимодействия после завершения добавления раствора неорганической соли и эпoxисхлорпропана с получением крахмалсодержащих микросфер.

Деионизированная вода, крахмал, триэтанолamin, эпoxисхлорпропан, цвиттерионное поверхностно-активное вещество и раствор неорганической соли, соответственно, имеют следующие дозировки, в мас.ч.: 100 частей деионизированной воды, 1-20 частей крахмала, 10-50 частей триэтанолamina, 0,105-14,6 частей эпoxисхлорпропана, 0,05-10 частей цвиттерионного поверхностно-активного вещества и 0,5-2000 частей раствора неорганической соли, предпочтительно 0,5-120 частей раствора неорганической соли, при этом количество растворенной неорганической соли составляет 0,025-50 частей, предпочтительно 0,025-30 частей; предпочтительно 100 частей деионизированной воды, 5-15 частей крахмала, 20-40 частей триэтанолamina, 1,04-7,8 частей эпoxисхлорпропана, 1-6 частей цвиттерионного поверхностно-активного вещества и 50-150 частей раствора неорганической соли, предпочтительно 50-100 частей раствора неорганической соли, при этом количество растворенной неорганической соли составляет 0,5-30 частей, предпочтительно 2,5-25 частей.

В данном способе количество эпoxисхлорпропана на стадии (1) составляет 0,005-0,6 части, предпочтительно 0,04-3 части.

В данном способе количество эпoxисхлорпропана на стадии (3) составляет 0,1-14 части, предпочтительно 1-7,5 частей.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения, когда мономеры и инициаторы включаются в исходное сырье крахмала, способ получения включает следующие стадии:

(1) взвешивание конкретного количества крахмала, добавление крахмала в воду, затем добавление конкретного количества триэтанолamina, полное смешивание до однородности при 20-80°C и затем добавление эпoxихлорпропана для проведения реакции;

(1-1) добавление мономера в раствор, полученный на стадии (1), полное растворение и перемешивание до однородности, добавление инициатора и осуществление реакции при 60-80°C в течение 3-6 ч;

(2) добавление цвиттерионного поверхностно-активного вещества в сырьевой раствор, полученный на стадии (1-1), и перемешивание до однородности;

(3) медленное добавление раствора неорганической соли и эпoxихлорпропана в сырьевой раствор, полученный на стадии (2), с постоянной скоростью при 30-60°C и продолжение взаимодействия после завершения добавления раствора неорганической соли и эпoxихлорпропана с получением крахмалсодержащих микросфер.

На стадии (1-1) мономер может представлять собой одно или более веществ из катионного мономера, анионного мономера, цвиттерионного мономера и неионного мономера. Подробности были описаны выше и не будут повторяться в данном описании.

В настоящей заявке также предложены крахмалсодержащие микросферы, полученные указанным выше способом, и применение крахмалсодержащих микросфер во временном блокирующем агенте для защиты нефтегазового пласта.

Размер частиц крахмалсодержащих микросфер, полученных указанным выше способом, имеет равномерно распределенную полидисперсность в области кучности размера частиц, причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: деление области кучности размера частиц на  $n$  равных интервалов, где доля микросфер в каждом интервале является следующей:

$$\frac{100}{n}\% \pm \frac{10}{n}\%$$

где  $n$  является целым числом больше 1, предпочтительно  $n$  является целым числом от 4 до 10. Диапазон контролируемого размера частиц крахмалсодержащих микросфер составляет 0,1-500 мкм.

Инфракрасный спектр крахмалсодержащих микросфер имеет небольшие пики около 1025-1250  $\text{cm}^{-1}$ , и эти пики относятся к характеристичным пикам колебаний C-N, и имеет характеристичные пики около 1150-1350  $\text{cm}^{-1}$ , которые аналогичны по интенсивности характеристичному пику C-N и относятся к валентным колебаниям двойных связей S=O. Крахмалсодержащие микросферы используют в качестве компонента в системе бурового раствора, и они принимают участие в экранировании и временной блокировке. Дозировка крахмалсодержащих микросфер может составлять 0,5-5 мас.% в расчете на общее количество системы бурового раствора.

Крахмалсодержащие микросферы по настоящему изобретению и способ их получения и их применение описаны далее на конкретных примерах, которые не предназначены для ограничения.

Размер частиц крахмалсодержащих микросфер в примерах настоящего изобретения определяют с помощью анализатора размера частиц Malvern 3000, при этом способом определения является определение в мокрых средах. Структуру сшивания и структуру графт-полимеризации определяют с помощью ИК-спектрометра с Фурье преобразованием типа Frontier производства Perkin-Elmer, а содержание каждого составного звена в крахмалсодержащих микросферах вычисляют с помощью количества сырья.

Подразумевают, что диапазоны размеров частиц ( $a$  мкм -  $b$  мкм) во всех приведенных примерах и сравнительных примерах означают  $a \leq D < b$ , где  $D$  относится к диаметру конкретной частицы крахмала, то есть, когда два диапазона имеют совпадающие конечные точки, конечная точка относится к более позднему диапазону, а не к предшествующему диапазону.

Во всех следующих примерах и сравнительных примерах части выражены в мас.ч., а "%" выражается в виде "мас.%". Если не указано иное, температура и давление означают в данном описании нормальные температуру (20-25°C) и давление (1,0 атм) или самовозникающее давление в закрытых условиях.

В следующих примерах амфотерное катионное поверхностно-активное вещество и полимеризуемый мономер являются коммерчески доступными.

Примеры с 1-1 по 1-5 и сравнительные примеры с 1-1 по 1-4 предназначены для иллюстрации получения крахмалсодержащих микросфер без добавления полимеризуемых мономеров.

Пример 1-1.

15 частей крахмала золотистой фасоли взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 40 частей триэтанолamina и полностью растворяли при 60°C. Затем добавляли 0,6 части эпoxихлорпропана и проводили реакцию в течение 1,5 ч после смешивания. Добавляли туда 4,5 части соли диметил-(3-гидроксидодецил)сульфопропиламмония (от sinopharma chemical reagent co. Ltd.) и хорошо перемешивали. 105 частей раствора неорганической соли получали с помощью 30 частей  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и этот раствор неорганической соли и 5,7 частей эпoxихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 30°C, при этом добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 7 ч и равномерно проводили реакцию в течение 2 ч после завершения добавления по каплям с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в кото-

рых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляло 70,4 мас.%. Распределение частиц по размеру показано на фиг. 1, причем область кучности размера частиц крахмалсодержащих микросфер составляет 150-500 мкм (96,0% размера частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (150-200 мкм): 13,8%; (200-250 мкм): 13,9%; (250-300 мкм): 15,4%; (300-350 мкм): 14,8%; (350-400 мкм): 14,2%; (400-450 мкм): 13,7%; (450-500 мкм): 14,2%; и (150-185 мкм): 10,2%; (185-220 мкм): 9,1%; (220-255 мкм): 9,9%; (255-290 мкм): 9,8%; (290-325 мкм): 10,1%; (325-360 мкм): 10,3%; (360-395 мкм): 10,0%; (395-430 мкм): 9,8%; (430-465 мкм): 10,1%; (465-500 мкм): 10,7%. При этом инфракрасный спектр показан на фиг. 2, где имеются пик C-N и пик S=O. Инфракрасный спектр сырьевого крахмала показан на фиг. 3, где нет пика C-N и пика S=O.

#### Пример 1-2.

10 частей кукурузного крахмала взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 10 частей триэтанолamina и полностью растворяли при 80°C. Затем добавляли 0,005 части эпоксихлорпропана и проводили реакцию в течение 3 ч после смешивания. Добавляли туда 6 частей соли диметилдодецилсульфопропиламмония (от sinopharma chemical reagent co. Ltd.) и хорошо смешивали. 200 частей водного раствора неорганической соли получали с помощью 50 частей NaCl, а водный раствор неорганической соли и 1 часть эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 50°C, причем добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 5 ч и равномерно проводили реакцию в течение 2 ч после завершения добавления по каплям с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 90,8 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 50-210 мкм (95,1% размеров частиц находятся в этом интервале), при этом распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (50-90 мкм): 25,4%; (90-130 мкм): 25,1%; (130-170 мкм): 24,6%; (170-210 мкм): 24,9%; и (50-70 мкм): 13,4%; (70-90 мкм): 12,0%; (90-110 мкм): 13,7%; (110-130 мкм): 11,4%; (130-150 мкм): 12,3%; (150-170 мкм): 12,3%; (170-190 мкм): 13,6%; (190-210 мкм): 11,3%. При этом инфракрасный спектр аналогичен спектру на фиг. 2, и C-N пик и S=O пик присутствуют.

#### Пример 1-3.

5 частей картофельного крахмала взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 31 часть триэтанолamina и полностью растворяли при комнатной температуре. Затем добавляли 0,04 эпоксихлорпропана и проводили реакцию в течение 2 ч после смешивания. Туда добавляли 1 часть соли диметилгексадецилсульфоэтиламмония (от sinopharma chemical reagent co. Ltd) и хорошо смешивали. 58 частей раствора неорганической соли получали с помощью 0,5 части CaCl<sub>2</sub>, а раствор неорганической соли и 7,5 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 60°C, при этом добавление по каплям с равномерной скоростью поддерживали в течение 8 ч и равномерно проводили реакцию в течение 2 ч после завершения добавления по каплям с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляло 39,8 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 70-350 мкм (92,2% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (70-140 мкм): 24,5%; (140-210 мкм): 26%; (210-280 мкм): 25,1%; (280-350 мкм): 24,4%; и (70-110 мкм): 14,5%; (110-150 мкм): 15,2%; (150-190 мкм): 14,9%; (190-230 мкм): 15,0%; (230-270 мкм): 13,9%; (270-310 мкм): 15,2%; (310-350 мкм): 11,3%. При этом инфракрасный спектр аналогичен спектру на фиг. 2, и C-N пик и S=O пик присутствуют.

#### Пример 1-4.

20 частей крахмала тапиоки взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 20 частей триэтанолamina и полностью растворяли при 40°C. Затем добавляли 0,3 части эпоксихлорпропана, и смесь реагировала в течение 1 ч после смешивания. Туда добавляли 10 частей соли диметилоктадецилсульфобутиламмония (от sinopharma chemical reagent co. Ltd) и тщательно перемешивали. 150 частей раствора неорганической соли получали с помощью 21 части MgCl<sub>2</sub>, причем раствор неорганической соли и 14 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 40°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 10 ч и равномерно проводили реакцию в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. Затем отфильтровывали и сушили при 80°C в течение 5 ч с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляло 58,3 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 50-300 мкм (93,7% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (50-100 мкм): 19,4%; (100-150 мкм): 18,8%; (150-200 мкм): 21%; (200-250 мкм): 20,0%; (250-300 мкм): 20,8%; и (50-75 мкм): 10,2%; (75-100 мкм): 9,2%; (100-125 мкм): 9,6%; (125-150 мкм): 9,7%; (150 мкм-175 мкм): 11,0%; (175-200 мкм): 9,5%; (200-225 мкм): 9,8%; (225-250 мкм): 10,2%; (250-275 мкм): 10,4%; (275-300 мкм): 10,4%. При этом ин-

фрактальный спектр аналогичен спектру на фиг. 2, и C-N пик и S=O пик присутствуют.

Пример 1-5.

1 часть крахмала сладкого картофеля взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 50 частей триэтанолamina и полностью растворяли при 50°C. Затем добавляли 0,34 части эпoxисхлорпропана, смесь реагировала в течение 2,5 ч после смешивания. Туда добавляли 0,05 части соли диметил-(6-аминотетрадецил)сульфоэтиламмония (от sinopharma chemical reagent co. Ltd) и хорошо смешивали. 0,5 части раствора неорганической соли получали с помощью 0,025 части NaCl, причем раствор неорганической соли и 0,1 части эпoxисхлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 55°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 9 ч и равномерно проводили реакцию в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. Затем отфильтровывали и сушили при 70°C в течение 6,5 ч с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляло 69,4 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 0,1-1,3 мкм (93,5% размера частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (0,1-0,3 мкм): 17,5%; (0,3-0,5 мкм): 15,9%; (0,5-0,7 мкм): 16,5%; (0,7-0,9 мкм): 16,5%; (0,9-1,1 мкм): 16,4%; (1,1-1,3 мкм): 17,2%; и (0,1-0,2 мкм): 9,1%; (0,2-0,3 мкм): 8,2%; (0,3-0,4 мкм): 8,6%; (0,4-0,5 мкм): 7,5%; (0,5-0,6 мкм): 9,0%; (0,6-0,7 мкм): 7,5%; (0,7-0,8 мкм): 8,8%; (0,8-0,9 мкм): 7,7%; (0,9-1,0 мкм): 8,2%; (1,0-1,1 мкм): 8,2%; (1,1-1,2 мкм): 9,0%; (1,2-1,3 мкм): 8,2%. При этом инфракрасный спектр аналогичен спектру на фиг. 2, и C-N пик и S=O пик присутствуют.

Сравнительный пример 1-1.

10 частей кукурузного крахмала добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем эту смесь полностью растворяли в течение 30 мин при 80°C и затем охлаждали до 50°C для дальнейшего применения. Туда добавляли 6 частей соли диметилдодецилсульфопропиламмония (от sinopharma chemical reagent co. Ltd) и эту смесь хорошо растворяли и перемешивали. 1 часть эпoxисхлорпропана взвешивали и добавляли в раствор крахмала, и полученная смесь реагировала в течение 7 ч при 50°C. Затем отфильтровывали и сушили при 110°C в течение 2 ч с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 50-350 мкм (97,5% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (50-100 мкм): 10,2%; (100-300 мкм): 80,6%; (300-350 мкм): 9,2%.

Сравнительный пример 1-2.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 1-2, за исключением того, что 0,005 части эпoxисхлорпропана не добавляли перед добавлением 6 частей соли диметилдодецилсульфопропиламмония, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 10-210 мкм (92,5% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (10-60 мкм): 31,8%; (60-110 мкм): 19,0%; (110-160 мкм): 18,7%; (160-210 мкм): 30,5%.

Сравнительный пример 1-3.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу примера 1-2, за исключением того, что водный раствор неорганической соли и добавляли 1 часть эпoxисхлорпропана в раствор крахмала одновременно в одну порцию с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 10-210 мкм (96,8% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (10-60 мкм): 7,5%; (60-110 мкм): 40,2%; (110-160 мкм): 43,5%; (160-210 мкм): 8,8%.

Сравнительный пример 1-4.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 1-2, за исключением того, что не добавляли триэтанолamin, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 20-200 мкм (95,3% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (20-65 мкм): 35,6%; (65-110 мкм): 21,1%; (110-155 мкм): 20,9%; (155-200 мкм): 22,4%.

Примеры с 2-1 по 2-8 и сравнительные примеры с 2-1 по 2-4 включают получение крахмалсодержащих микросфер, содержащих цвиттерионный мономер.

Пример 2-1.

13 частей картофельного крахмала добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 10 частей триэтанолamina и полностью растворяли при 75°C. Затем добавляли 0,013 части эпoxисхлорпропана, смесь реагировала в течение 2,5 ч после смешивания. 7 частей DMAPS взвешивали, растворяли и перемешивали. Добавляли туда 0,03 части персульфата калия при 65°C и проводили реакцию в

течение 5 ч. Добавляли 5 частей соли диметилдодецилсульфобутиламмония (от sinopharma chemical reagent co. Ltd) и хорошо перемешивали. 170 частей раствора неорганической соли получали с помощью 38 частей NaCl, причем раствор неорганической соли и 1,5 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 40°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 6 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 61,8 мас.%, а содержание составного звена DMAPS составляет 34,6 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 10-170 мкм (94,2% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (10-50 мкм): 24,9%; (50-90 мкм): 25,6%; (90-130 мкм): 25,1%; (130-170 мкм): 24,4%; и (10-30 мкм): 13,7%; (30-50 мкм): 11,3%; (50-70 мкм): 13,3 %; (70-90 мкм): 12,3%; (90-110 мкм): 12,1%; (110-130 мкм): 13,0%; (130-150 мкм): 12,2%; (150-170 мкм): 12,1%. При этом инфракрасный спектр содержит C-N пик и S=O пик. Графт-полимер был получен из крахмала и DMAPS.

#### Пример 2-2.

5 частей картофельного крахмала взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 22 части триэтанолamina и полностью растворяли при комнатной температуре. Затем добавляли 0,04 эпоксихлорпропана, смесь реагировала в течение 2 ч после смешивания. 6 частей MAPS взвешивали и добавляли в раствор крахмала и эту смесь полностью растворяли и смешивали. 0,07 части персульфата аммония добавляли при 70°C и проводили реакцию в течение 4 ч. Добавляли туда 1 часть соли диметилгексадецилсульфоэтиламмония (от sinopharma chemical reagent co. Ltd) и тщательно перемешивали. 33 части раствора неорганической соли получали с помощью 0,5 части CaCl<sub>2</sub>, причем раствор неорганической соли и 7,5 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 60°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 8 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 26,9 мас.%, и содержание составного звена MAPS составляет 32,3 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 120-400 мкм (97,1% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (120-190 мкм): 26%; (190-260 мкм): 24,5%; (260-330 мкм): 25,1%; (330-400 мкм): 24,4%; и (120-160 мкм): 14,5%; (160-200 мкм): 13,8%; (200-240 мкм): 13,3%; (240-280 мкм): 13,9%; (280-320 мкм): 14,3 %; (320-360 мкм): 14,8%; (360-400 мкм): 15,4%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и MAPS.

#### Пример 2-3.

20 частей крахмала тапиоки взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли туда 20 частей триэтанолamina и полностью растворяли при 40°C. Затем добавляли 0,3 части эпоксихлорпропана, смесь реагировала в течение 1 ч после смешивания. 13 частей DAPS взвешивали в раствор крахмала, тщательно растворяли и перемешивали. Добавляли туда 0,105 части персульфата натрия при 80°C и проводили реакцию в течение 3 ч. Добавляли туда 10 частей соли диметилдодецилсульфобутиламмония (от sinopharma chemical reagent co. Ltd) и тщательно перемешивали. 150 частей раствора неорганической соли получали с помощью 16 частей MgCl<sub>2</sub>, причем раствор неорганической соли и 14 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 40°C, добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 10 ч и равномерно проводили реакцию в течение 2 ч после завершения добавления по каплям с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 42,3 мас.%, а содержание составного звена DAPS составляет 27,5 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 50-300 мкм (95,4% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (50-100 мкм): 19,5%; (100-150 мкм): 18,7 %; (150-200 мкм): 21%; (200-250 мкм): 20,0 %; (250-300 мкм): 20,8%; и (50-75 мкм): 10,3%; (75-100 мкм): 9,2%; (100-125 мкм): 9,2%; (125-150 мкм): 9,5%; (150-175 мкм): 10,9%; (175-200 мкм): 10,1%; (200-225 мкм): 9,5%; (225-250 мкм): 10,5%; (250-275 мкм): 10,4%; (275-300 мкм): 10,4%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и DAPS.

#### Пример 2-4.

15 частей крахмала золотистой фасоли взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 40 частей триэтанолamina и полностью растворяли при 60°C. Затем добавляли 0,6 части эпоксихлорпропана, смесь реагировала в течение 1,5 ч после смешивания. 20 частей VPPS взвешивали и добавляли в раствор крахмала и эту смесь полностью растворяли и смешивали. 0,2 части добавляли туда персульфата калия при 75°C смесь реагировала в течение 5 ч. Добавляли туда 4,5 частей соли диметил-(3-гидроксидодецил)сульфопропиламмония (от sinopharma chemical reagent co. Ltd) и тща-

тельно перемешивали. 135 частей раствора неорганической соли получали с помощью 30 частей  $K_2SO_4$ , причем раствор неорганической соли и 9,5 частей эпoxихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 30°C, и добавление по каплям с равномерной скоростью поддерживали в течение 7 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 33,3 мас.%, и содержание составного звена VPPS составляет 44,3 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 150-500 мкм (96,2% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (150-200 мкм): 13,5%; (200-250 мкм): 14,2%; (250-300 мкм): 15,4%; (300-350 мкм): 14,7%; (350-400 мкм): 13,9%; (400-450 мкм): 14,7%; (450-500 мкм): 13,6%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пики и S=O пики. Графт-полимер получен из крахмала и VPPS.

#### Пример 2-5.

1 часть крахмала сладкого картофеля добавляли в 100 частей деионизированной воды и затем добавляли 50 частей триэтанолamina и полностью растворяли при 50°C. Затем добавляли 0,15 части эпoxихлорпропана, смесь реагировала в течение 2,5 ч после смешивания. 0,1 части MAPS добавляли в раствор крахмала, тщательно растворяли и смешивали. 0,001 части персульфата аммония добавляли при 65°C, смесь реагировала в течение 4 ч, добавляли туда 0,05 части соли диметил-(6-аминотетрадецил)сульфозтиламмония (от sinopharma chemical reagent co. Ltd) и хорошо смешивали. 0,5 части раствора неорганической соли получали с помощью 0,025 части NaCl, причем раствор неорганической соли и 0,1 части эпoxихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 55°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 9 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. Затем отфильтровывали и сушили при 110°C в течение 2 ч с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 74,0 мас.%, и содержание составного звена MAPS составляет 7,4 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 0,1-3,7 мкм (95,0% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (0,1-0,7 мкм): 16,5%; (0,7-1,3 мкм): 15,9%; (1,3-1,9 мкм): 17,2%; (1,9-2,5 мкм): 17,5%; (2,5-3,1 мкм): 16,4%; (3,1-3,7 мкм): 16,5%; и (0,1-0,5 мкм): 11,9%; (0,5-0,9 мкм): 11,7%; (0,9-1,3 мкм): 10,6%; (1,3-1,7 мкм): 11,4%; (1,7-2,1 мкм): 10,2%; (2,1-2,5 мкм): 11,0%; (2,5-2,9 мкм): 10,7%; (2,9-3,3 мкм): 11,5%; (3,3-3,7 мкм): 11,0%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пики и S=O пики. Графт-полимер получен из крахмала и MAPS.

#### Пример 2-6.

17 частей крахмала (кукурузный крахмал: крахмал золотистой фасоли =2:1 (по массе)) взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, добавляли 30 частей триэтанолamina и в достаточной степени растворяли при 72°C. Затем добавляли 0,28 части эпoxихлорпропана, смесь реагировала в течение 0,5 ч после смешивания. 11,5 частей DMAPS взвешивали в раствор крахмала и хорошо перемешивали. Добавляли туда 0,009 части персульфата калия при 68°C и проводили реакцию в течение 5 ч. Добавляли туда 7 частей соли диметилдодецилсульфобутиламмония (от sinopharma chemical reagent co. Ltd) и тщательно перемешивали. 50 частей раствора неорганической соли получали с помощью 45 частей неорганической соли ( $NaCl: CaCl_2=1:1$  по массе), причем раствор неорганической соли и 12 частей эпoxихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 57°C, при этом добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 4,5 ч. После добавления по каплям реакцию продолжали в течение 2 ч с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 41,6 мас.%, и содержание составного звена DMAPS составляет 28,1 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 70-270 мкм (91,2% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (70-110 мкм): 20,7%; (110-150 мкм): 20,6%; (150-190 мкм): 20,1%; (190-230 мкм): 19,8%; (230-270 мкм): 18,8%; и (70-90 мкм): 11,7%; (90-110 мкм): 11,0%; (110-130 мкм): 11,3%; (130-150 мкм): 10,3%; (150-170 мкм): 11,2%; (170-190 мкм): 10,9%; (190-210 мкм): 11,4%; (210-230 мкм): 10,4%; (230-270 мкм): 11,8%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и DMAPS.

#### Пример 2-7.

6 частей крахмала (крахмал тапиоки: кукурузный крахмал =3:1 по массе) взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, добавляли 14 частей триэтанолamina и полностью растворяли при 65°C. Затем добавляли 0,025 частей эпoxихлорпропана, смесь реагировала в течение 1,6 ч после смешивания. 2 части DMAPS добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и смешивали. Добавляли туда 0,022 части персульфата аммония при 72°C, смесь реагировала в течение 4 ч. Добавляли туда 0,8 части соли диметилгидроксигексадецилсульфопропиламмония (от sinopharma chemical reagent co.

Ltd) и хорошо смешивали. 64 частей раствора неорганической соли получали с помощью 10 частей  $\text{KNO}_3$ , причем раствор неорганической соли и 7 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при  $45^\circ\text{C}$ , и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 6 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. Затем отфильтровывали и сушили при  $110^\circ\text{C}$  в течение 2 ч с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 39,9 мас.%, и содержание составного звена DMAPS составляет 13,3 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 20-260 мкм (93,7% размера частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (20-60 мкм): 16,6%; (60-100 мкм): 17,8%; (100-140 мкм): 15,9%; (140-180 мкм): 17,5%; (180-220 мкм): 17,0%; (220-260 мкм): 15,2%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и DMAPS.

#### Пример 2-8.

18 частей пшеничного крахмала взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 24 частей триэтанолamina и полностью растворяли при  $45^\circ\text{C}$ . Затем добавляли 0,013 части эпоксихлорпропана, смесь реагировала в течение 2,75 ч после смешивания. 3,5 частей мономеров (DMAPS: MAPS =1:1 по массе) добавляли в раствор крахмала и тщательно перемешивали. Добавляли 0,01 части инициатора (персульфат натрия: персульфат калия =1:1 по массе) при  $67,5^\circ\text{C}$  и проводили реакцию в течение 6 ч. 5,5 частей соли диметилдодецилсульфопропиламмония (от sinopharma chemical reagent co. Ltd) добавляли туда и хорошо смешивали. 130 частей раствора неорганической соли получали с помощью 7 частей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , причем раствор неорганической соли и 2 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при  $42^\circ\text{C}$ , и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 6,5 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 76,5 мас.%, содержание составного звена, полученного из мономера DMAPS, составляет 6,2 мас.%, и содержание составного звена, полученного из мономера MAPS, составляет 6,1 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 0,1-4,9 мкм (95,6% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (0,1-0,9 мкм): 16,8%; (0,9-1,7 мкм): 17,6%; (1,7-2,5 мкм): 16,8%; (2,5- 3,3 мкм): 15,9%; (3,3-4,1 мкм): 17,4%; (4,1-4,9 мкм): 15,5%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и цвиттерионного мономера.

#### Сравнительный пример 2-1.

13 частей картофельного крахмала добавляли в 100 частей деионизированной воды и полностью растворяли при  $75^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, и затем охлаждали для дальнейшего применения. 7 частей DMAPS добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и смешивали. Добавляли туда 0,03 части персульфата калия при  $65^\circ\text{C}$  и проводили реакцию в течение 5 ч. Добавляли туда 5 частей соли диметилдодецилсульфобутиламмония (от sinopharma chemical reagent co. Ltd) и в достаточной степени растворяли и смешивали, и 1,5 частей эпоксихлорпропана добавляли в раствор крахмала и равномерно проводили реакцию в течение 6 ч при  $40^\circ\text{C}$  с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 120-400 мкм (92,2% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (120-170 мкм): 13,4%; (170-350 мкм): 75,4%; (350-400 мкм): 11,2%. При этом содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 60,4 мас.%, содержание составного звена DMAPS составляет 32,5 мас.%, и крахмал и DMAPS подвергают графт-полимеризации.

#### Сравнительный пример 2-2.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 2-1, за исключением того, что 0,013 частей эпоксихлорпропана не добавляли перед добавлением 7 частей DMAPS, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 20-180 мкм (91,8% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (20-60 мкм): 32,8%; (60-100 мкм): 17,5%; (100-140 мкм): 19,2%; (140-180 мкм): 30,5%. При этом содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 61,0 мас.%, содержание составного звена DMAPS составляет 31,9 мас.%, и крахмал и DMAPS подвергают графт-полимеризации.

#### Сравнительный пример 2-3.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 2-1, за исключением того, что водный раствор неорганической соли и 1,5 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли в раствор крахмала в одну порцию с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 10-

190 мкм (96,2% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (10-55 мкм): 9,9%; (55-100 мкм): 37,2%; (100-145 мкм): 42,1%; (145-190 мкм): 10,8%. При этом содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 60,4 мас.%, содержание составного звена DMAPS составляет 32,3 мас.%, и крахмал и DMAPS подвергают графт-полимеризации.

Сравнительный пример 2-4.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 2-1, за исключением того, что триэтанолламин не добавляли, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 5-205 мкм (94,2% размера частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (5-55 мкм): 36,3%; (55-105 мкм): 22,1%; (105-155 мкм): 19,9%; (155-205 мкм): 21,7%. При этом содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 59,6 мас.%, содержание составного звена DMAPS составляет 34,0 мас.%, и крахмал и DMAPS подвергают графт-полимеризации.

Примеры с 3-1 по 3-8 и сравнительные примеры с 3-1 по 3-4 являются примерами, в которых добавляют катионные мономеры.

Пример 3-1.

8 частей крахмала тапиоки взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 17 частей триэтанолламина и полностью растворяли при 55°C. Затем добавляли 0,009 частей эпоксихлорпропана, смешивали и проводили реакцию в течение 3 ч. 8 частей DMDAAC добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и смешивали. 0,1 части персульфата натрия добавляли при 70°C и проводили реакцию в течение 4,5 ч.

Добавляли 5 частей соли диметилгидроксидодецилсульфопропиламмония и тщательно перемешивали. 90 частей раствора неорганической соли получали с помощью 62 частей  $\text{NaNO}_3$ , причем раствор неорганической соли и 1 части эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 45°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 5 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 47,0 мас.%, и содержание составного звена DMDAAC составляет 47,1 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 10-170 мкм (95,6% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (10-50 мкм): 24,4%; (50-90 мкм): 25,6%; (90-130 мкм): 25,1%; (130-170 мкм): 24,9%; и (10-26 мкм): 10,3%; (26-42 мкм): 10,9%; (42-58 мкм): 9,8%; (58-74 мкм): 9,7%; (74-90 мкм): 9,2%; (90-106 мкм): 10,9%; (106-122 мкм): 9,2%; (122-138 мкм): 9,6%; (138-154 мкм): 10,4%; (154-170 мкм): 10,0%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и DMDAAC.

Пример 3-2.

5 частей картофельного крахмала взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 15 частей триэтанолламина и полностью растворяли при комнатной температуре. Затем добавляли 0,04 эпоксихлорпропана, смесь реагировала в течение 2 ч после смешивания. 6 частей DEDAAC добавляли в раствор крахмала, тщательно растворяли и смешивали. 0,04 части персульфата аммония добавляли при 70°C и проводили реакцию в течение 4 ч. 1 часть соли диметилгексадецилсульфоэтиламмония добавляли и хорошо смешивали. 20 частей раствора неорганической соли получали с помощью 0,5 части  $\text{CaCl}_2$ , причем раствор неорганической соли и 7,5 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 60°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 8 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 38,3 мас.%, и содержание составного звена DEDAAC составляет 46,3 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 120-400 мкм (93,7% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (120-190 мкм): 24,5%; (190-260 мкм): 26%; (260-330 мкм): 24,4%; (330-400 мкм): 25,1%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Крахмал и DEDAAC подвергались графт-полимеризации.

Пример 3-3.

20 частей крахмала тапиоки взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 20 частей триэтанолламина и полностью растворяли при 40°C. Затем добавляли 0,3 части эпоксихлорпропана, смесь реагировала в течение 1 ч после смешивания. 10 частей DMC добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и смешивали. Добавляли туда 0,105 части персульфата натрия при 80°C и проводили реакцию в течение 3 ч. Добавляли 10 частей соли диметилгексадецилсульфобутиламмония и хорошо смешивали. 150 частей раствора неорганической соли получали с помощью 40 частей  $\text{MgCl}_2$ , причем раствор неорганической соли и 14 частей эпоксихлорпропана добавляли по каплям в раствор

крахмала при 40°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 10 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. Затем отфильтровывали и сушили при 110°C в течение 2 ч с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 45,2 мас.%, и содержание составного звена DMC составляет 22,5 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 50-300 мкм (90,8% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (50-100 мкм): 20,0%; (100-150 мкм): 18,7%; (150-200 мкм): 21%; (200-250 мкм): 19,5%; (250-300 мкм): 20,8%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пики и S=O пики. Крахмал и DMC графт-полимеризованы.

#### Пример 3-4.

15 частей крахмала золотистой фасоли взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 40 частей триэтанолamina и полностью растворяли при 60°C. Затем добавляли 0,6 части эпoxихлорпропана, смесь реагировала в течение 1,5 ч после смешивания. 20 частей DAC добавляли в раствор крахмала и эту смесь полностью растворяли и смешивали. Добавляли туда 0,2 части персульфата калия при 75°C и проводили реакцию в течение 5 ч. Добавляли 8 частей соли диметил-(3-гидроксидодецил)сульфопропиламмония и полностью смешивали. 120 частей раствора неорганической соли получали с помощью 30 частей K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, причем раствор неорганической соли и 8 частей эпoxихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 30°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 7 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. Затем отфильтровывали и сушили при 110°C в течение 2 ч с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 38,9 мас.%, и содержание составного звена DAC составляет 51,8 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 150-500 мкм (94,3% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (150-200 мкм): 14,7%; (200-250 мкм): 13,6%; (250-300 мкм): 15,4%; (300-350 мкм): 14,7%; (350-400 мкм): 13,9%; (400-450 мкм): 13,5%; (450-500 мкм): 14,2%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и DAC.

#### Пример 3-5.

1 часть крахмала сладкого картофеля взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 50 частей триэтанолamina и полностью растворяли при 50°C. Затем добавляли 0,015 части эпoxихлорпропана, смесь реагировала в течение 2,5 ч после смешивания. 0,1 части DBC добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и смешивали. 0,001 части персульфата аммония добавляли при 65°C и проводили реакцию в течение 4 ч. Добавляли 0,05 части соли диметил-(6-аминотетрадецил)сульфоэтиламмония и хорошо смешивали. 0,5 части раствора неорганической соли получали с помощью 0,025 части NaCl, причем раствор неорганической соли и 0,1 части эпoxихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 55°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 9 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 82,3 мас.%, и содержание составного звена DBC составляет 8,2 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 0,1-6,1 мкм (96,0% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (0,1-1,1 мкм): 17,5%; (1,1-2,1 мкм): 15,9%; (2,1-3,1 мкм): 17,2%; (3,1-4,1 мкм): 16,5%; (4,1-5,1 мкм): 16,4%; (5,1-6,1 мкм): 16,5%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и DBC.

#### Пример 3-6.

9 частей крахмала (кукурузный крахмал: крахмал золотистой фасоли =2:1 по массе) взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, добавляли 25 частей триэтанолamina и в достаточной степени растворяли при 72°C. Затем добавляли 0,35 части эпoxихлорпропана, смесь реагировала в течение 0,5 ч после смешивания. 6,5 частей DMDAAC добавляли в раствор крахмала, тщательно растворяли и смешивали. 0,025 части персульфата калия добавляли при 68°C и проводили реакцию в течение 5 ч. 3,6 частей соли диметилдодецилсульфобутиламмония добавляли и хорошо смешивали. 50 частей раствора неорганической соли получали с помощью 12 частей неорганической соли (NaCl:CaCl<sub>2</sub>=1:1 по массе), затем раствор неорганической соли и 8,5 частей эпoxихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 57°C, причем добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 4,5ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 36,9 мас.%, а содержание составного звена DMDAAC составляет 26,15 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в об-

ласти кучности 70-280 мкм (97,1% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (70-112 мкм): 20,7%; (112-154 мкм): 20,6%; (154-196 мкм): 20,1%; (196-238 мкм): 19,8%; (238-280 мкм): 18,8%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и DMDAAC.

Пример 3-7.

16 частей крахмала (крахмал тапиоки: кукурузный крахмал =3:1 по массе) взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 45 частей триэтаноламина и полностью растворяли при 65°C. Затем добавляли 0,025 частей эпоксихлорпропана, смесь реагировала в течение 1,6 ч после смешивания. 6 частей DMDAAC взвешивали в раствор крахмала, полностью растворяли и смешивали. 0,016 части сульфата аммония добавляли при 72°C и проводили реакцию в течение 4 ч. Добавляли 4,5 частей соли диметилгидроксигексадецилсульфопропиламмония и хорошо смешивали. 50 частей раствора неорганической соли получали с помощью 3525 частей KNO<sub>3</sub>, причем раствор неорганической соли и 12,5 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 45°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 6 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. Затем отфильтровывали и сушили при 110°C в течение 2 ч с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 46,3 мас.%, а содержание составного звена DMDAAC составляет 17,4 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 20-260 мкм (92,8% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (20-60 мкм): 17,8%; (60-100 мкм): 16,6%; (100-140 мкм): 15,9%; (140-180 мкм): 17,0%; (180-220 мкм): 17,5%; (220-260 мкм): 15,2%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и DMDAAC.

Пример 3-8.

3 части пшеничного крахмала взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 22,5 частей триэтаноламина и полностью растворяли при 45°C. Затем добавляли 0,009 частей эпоксихлорпропана, смесь реагировала в течение 2,75 ч. 2 части мономеров (DMDAAC: DMC =1:1 по массе) добавляли в раствор крахмала и тщательно перемешивали. 0,004 частей инициатора (натрия персульфат: калия персульфат =1:1 по массе) добавляли при 67,5°C и проводили реакцию в течение 6 ч. 4 части соли диметилдодецилсульфопропиламмония добавляли и тщательно перемешивали. 160 частей раствора неорганической соли получали с помощью 5,5 частей Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, при этом раствор неорганической соли и 3 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 42°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 6,5 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 37,6 мас.%, содержание составного звена DMDAAC составляет 6,3 мас.%, и содержание составного звена DMC составляет 6,2 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 0,1-7,3 мкм (96,3% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (0,1-1,3 мкм): 16,6%; (1,3-2,5 мкм): 17,6%; (2,5-3,7 мкм): 17,0%; (3,7-4,9 мкм): 16,4%; (4,9-6,1 мкм): 17,4%; (6,1-7,3 мкм): 16,0%; и (0,1-0,7 мкм): 8,2%; (0,7-1,3 мкм): 8,4%; (1,3-1,9 мкм): 8,6%; (1,9-2,5 мкм): 9,0%; (2,5-3,1 мкм): 8,5%; (3,1-3,7 мкм): 8,5%; (3,7-4,3 мкм): 8,0%; (4,3-4,9 мкм): 8,4%; (4,9-5,5 мкм): 8,6%; (5,5-6,1 мкм): 7,8%; (6,1-6,7 мкм): 7,9%; (6,7-7,3 мкм): 8,1%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и катионным мономером.

Сравнительный пример 3-1.

8 частей крахмала тапиоки добавляли в 100 частей деионизированной воды и полностью растворяли в течение 30 мин при 55°C для дальнейшего применения. 8 частей DMDAAC добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и смешивали. 0,1 части персульфата натрия добавляли при 70°C и проводили реакцию в течение 4,5 ч. Добавляли 5 частей соли диметилгидроксидодецилсульфопропиламмония и эту смесь полностью растворяли и смешивали. 1 часть эпоксихлорпропана добавляли в раствор крахмала и равномерно проводили реакцию в течение 7 ч при 45°C, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 120-400 мкм (94,1% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (120-170 мкм): 11,0%; (170-350 мкм): 79,8%; (350-400 мкм): 9,2%. При этом содержание составных звеньев, полученных из крахмала, составляет 46,6 мас.%, и содержание составных звеньев DMDAAC составляет 45,8 мас.%, и крахмал графт-полимеризовали с DMDAAC.

Сравнительный пример 3-2.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 3-1, за исключением того, что 0,009 частей эпоксихлорпропана не добавляли перед добавлением DMDAAC, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микро-

сферы имеют размер частиц в области кучности 20-180 мкм (95,1% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (20-60 мкм): 32,7%; (60-100 мкм): 18,0%; (100-140 мкм): 19,3%; (140-180 мкм): 30,0%. При этом обнаружили, что содержание составных звеньев, полученных из крахмала, составляет 46,0 мас.%, и обнаружили, что содержание составных звеньев DMDAAC составляет 45,2 мас.%, при этом графт-полимер был получен из крахмала и DMDAAC.

Сравнительный пример 3-3.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 3-1, за исключением того, что неорганическую соль и 1 часть эпoxисхлорпропана одновременно добавляли в раствор крахмала за одну порцию, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 30-190 мкм (92,7% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (30-70 мкм): 9,9%; (70-110 мкм): 37,2%; (110-150 мкм): 42,1%; (150-190 мкм): 10,8%. При этом определили, что содержание составных звеньев, полученных из крахмала, составляет 45,2 мас.%, и определили, что содержание составных звеньев DMDAAC составляет 46,1 мас.%, при этом графт-полимер был получен из крахмала и DMDAAC.

Сравнительный пример 3-4.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 3-1, за исключением того, что триэтанолламин не добавляли с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 15-215 мкм (95,4% размера частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (15-65 мкм): 36,3%; (65-115 мкм): 21,7%; (115-165 мкм): 19,9%; (165-215 мкм): 22,1%. При этом содержание составных звеньев, полученных из крахмала, составляло 44,9 мас.%, и содержание составных звеньев DMDAAC составляло 45,6 мас.%, при этом графт-полимер получен из крахмала и DMDAAC.

Примеры с 4-1 по 4-8 и сравнительные примеры с 4-1 по 4-4 являются примерами, в которых добавляли анионный мономер.

Пример 4-1.

11 частей кукурузного крахмала взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 21 частей триэтанолламина и полностью растворяли при 40°C. Затем добавляли 0,35 части эпoxисхлорпропана, смесь реагировала в течение 2 ч после смешивания. 6 частей AMPS взвешивали и добавляли в раствор крахмала, и эту смесь полностью растворяли и смешивали. 0,22 части персульфата аммония добавляли при 80°C и проводили реакцию в течение 6 ч. Добавляли 6 частей соли диметилтетрадецилсульфопропиламмония и тщательно перемешивали. 130 частей раствора неорганической соли получали с помощью 62 частей KCl, причем раствор неорганической соли и 2 части эпoxисхлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 55°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 5 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 56,9 мас.%, и содержание составного звена AMPS составляет 30,8 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 10-170 мкм (92,9% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (10-50 мкм): 25,4%; (50-90 мкм): 24,6%; (90-130 мкм): 25,3%; (130-170 мкм): 24,7%; и (10-20 мкм): 6,2%; (20-30 мкм): 6,4%; (30-40 мкм): 5,9%; (40-50 мкм): 6,8%; (50-60 мкм): 6,0%; (60-70 мкм): 6,3%; (70-80 мкм): 6,8%; (80-90 мкм): 5,9%; (90-100 мкм): 6,5%; (100-110 мкм): 6,6%; (110-120 мкм): 5,7%; (120-130 мкм): 6,2%; (130-140 мкм): 6,5%; (140-150 мкм): 6,1%; (150-160 мкм): 6,2%; (160-170 мкм): 5,9%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и AMPS.

Пример 4-2.

5 частей картофельного крахмала взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 16 частей триэтанолламина и полностью растворяли при комнатной температуре. Затем добавляли 0,04 эпoxисхлорпропан, смесь реагировала в течение 2 ч после смешивания. 6 частей АК взвешивали и добавляли в раствор крахмала, и эту смесь полностью растворяли и смешивали. 0,12 части персульфата аммония добавляли при 70°C и проводили реакцию в течение 4 ч. Добавляли 1 часть соли диметилгексадецилсульфоэтиламмония и хорошо смешивали. 62 частей раствора неорганической соли получали с помощью 0,5 части CaCl<sub>2</sub>, причем раствор неорганической соли и 7,5 частей эпoxисхлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 60°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 8 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 26,9 мас.%, и содержание составного звена АА, составляет 31,8 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы

имеют размер частиц в области кучности 120-240 мкм (93,5% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (120-190 мкм): 24,1%; (190-260 мкм): 26%; (260-330 мкм): 24,8%; (330-400 мкм): 25,1%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и АК.

Пример 4-3.

20 частей крахмала тапиоки взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 20 частей триэтаноламина и полностью растворяли при 40°C. Затем добавляли 0,3 части эпоксихлорпропана, смесь реагировала в течение 1 ч после смешивания. 5,5 частей ФК добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и перемешивали. 0,105 части персульфата натрия добавляли туда при 80°C и проводили реакцию в течение 3 ч. Добавляли 10 частей соли диметилоткадecilсульфобутиламмония и хорошо смешивали. 150 частей раствора неорганической соли получали с помощью 29 частей  $MgCl_2$ , причем раствор неорганической соли и 14 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 40°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 10 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 50,2 мас.%, и содержание составного звена ФК составляет 13,8 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 50-300 мкм (95,2% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (50-100 мкм): 20,0%; (100-150 мкм): 18,7%; (150-200 мкм): 20,5%; (200-250 мкм): 20,0%; (250-300 мкм): 20,8%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и ФК.

Пример 4-4.

15 частей крахмала золотистой фасоли взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 40 частей триэтаноламина и полностью растворяли при 60°C. Затем добавляли 0,6 части эпоксихлорпропана, смесь реагировала в течение 1,5 ч после смешивания, и 20 частей SSS добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и смешивали. 0,2 части персульфата калия добавляли туда при 75°C и проводили реакцию в течение 5 ч. Добавляли 3,7 частей соли диметил-(3-гидроксидодецил)сульфопропиламмония и полностью смешивали. 95 частей раствора неорганической соли получали с помощью 30 частей  $K_2SO_4$ , причем раствор неорганической соли и 5 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 30°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 7 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 36,9 мас.%, а содержание составного звена SSS составляет 50,1 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 150-500 мкм (96,1% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (150-200 мкм): 14,7%; (200-250 мкм): 13,6%; (250-300 мкм): 15,4%; (300-350 мкм): 13,9%; (350-400 мкм): 14,7%; (400-450 мкм): 14,2%; (450-500 мкм): 13,5%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Крахмал и SSS были графт-полимеризованы.

Пример 4-5.

1 часть крахмала сладкого картофеля взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 50 частей триэтаноламина и полностью растворяли при 50°C. Затем добавляли 0,38 части эпоксихлорпропана, смесь реагировала в течение 2,5 ч после смешивания. 0,1 части AOIAS взвешивали и добавляли в раствор крахмала, и эту смесь полностью растворяли и смешивали. 0,001 части персульфата аммония добавляли при 65°C и проводили реакцию в течение 4 ч. Добавляли 0,05 части соли диметил-(6-аминотетрадецил)сульфоэтиламмония и хорошо смешивали. 0,5 части раствора неорганической соли получали с помощью 0,025 части NaCl, причем раствор неорганической соли и 0,1 части эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 55°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 9 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. Затем отфильтровывали и сушили при 110°C в течение 2 часов, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 63,2 мас.%, и содержание составного звена AOIAS составляет 6,2 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 0,1-6,7 мкм (92,8% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (0,1-1,2 мкм): 17,0%; (1,2-2,3 мкм): 15,5%; (2,3-3,4 мкм): 17,2%; (3,4-4,5 мкм): 17,0%; (4,5-5,6 мкм): 16,8%; (5,6-6,7 мкм): 16,5%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Крахмал и AOIAS были графт-полимеризованы.

Пример 4-6.

11 частей крахмала (кукурузный крахмал: крахмал золотистой фасоли =2:1 по массе) взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, добавляли 33 части триэтаноламина и в достаточной

степени растворяли при 72°C. Затем добавляли 0,25 части эпoxихлорпропана, смесь реагировала в течение 0,5 ч после смешивания. 6,7 частей AMPS взвешивали и добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и смешивали. 0,014 части персульфата калия добавляли туда при 68°C и проводили реакцию в течение 5 ч. Добавляли 6,8 частей соли диметилдодецилсульфобутиламмония и хорошо смешивали. 70 частей раствора неорганической соли получали с помощью 34 частей неорганической соли (NaCl: CaCl<sub>2</sub>=1:1 по массе), причем раствор неорганической соли и 12,5 частей эпoxихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 57°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 4,5 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 36,1 мас.%, и содержание составного звена AMPS составляет 21,9 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 70-270 мкм (97,8% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (70-110 мкм): 19,8%; (110-150 мкм): 20,6%; (150-190 мкм): 20,1%; (190-230 мкм): 20,7%; (230-270 мкм): 18,8%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Гraft-полимер получен из крахмала и AMPS.

#### Пример 4-7.

18 частей крахмала (крахмал тапиоки: кукурузный крахмал =3:1 по массе) взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, добавляли 12 частей триэтанолamina и полностью растворяли при 65°C. Затем добавляли 0,025 частей эпoxихлорпропана, смесь реагировала в течение 1,6 ч после смешивания. 3,1 частей AMPS взвешивали и добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и смешивали. Добавляли 0,044 части персульфата аммония при 72°C и проводили реакцию в течение 4 ч. Добавляли 1,2 части соли диметилгидроксигексадецилсульфопропиламмония и хорошо смешивали. 81 часть раствора неорганической соли получали с помощью 12 частей KNO<sub>3</sub>, причем раствор неорганической соли и 6 частей эпoxихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 45°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 6 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. Затем отфильтровывали и сушили при 110°C в течение 2 ч с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 66,3 мас.%, и содержание составного звена AMPS составляет 11,3 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 20-260 мкм (94,7% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (20-60 мкм): 17,3%; (60-100 мкм): 16,2%; (100-140 мкм): 16,4%; (140-180 мкм): 17,4%; (180-220 мкм): 17,4%; (220-260 мкм): 15,3%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Гraft-полимер получен из крахмала и AMPS.

#### Пример 4-8.

2 части пшеничного крахмала взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 35 частей триэтанолamina и полностью растворяли при 45°C. Затем добавляли 0,014 части эпoxихлорпропана, и эту смесь перемешивали и проводили реакцию в течение 2,75 ч. 4,7 частей мономеров (AMPS: АК =1:1 по массе) добавляли в раствор крахмала, тщательно растворяли и перемешивали. 0,02 части инициатора (натрия персульфат: калия персульфат =1:1 по массе) добавляли при 67,5°C и проводили реакцию в течение 6 ч. Добавляли 7,4 частей соли диметилдодецилсульфопропиламмония и хорошо смешивали. 115 частей раствора неорганической соли получали с помощью 6,5 частей Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, причем раствор неорганической соли и 4 частей эпoxихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 42°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 6,5 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 18,3 мас.%, и содержание составного звена, полученного из анионного мономера, составляет 43,6 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 0,1-8,5 мкм (94,3% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (0,1-1,5 мкм): 16,4%; (1,5-2,9 мкм): 17,6%; (2,9-4,3 мкм): 17,1%; (4,3- 5,7 мкм): 16,2%; (5,7-7,1 мкм): 17,6%; (7,1-8,5 мкм): 16,1%; и (0,1-0,7 мкм): 7,2%; (0,7-1,3 мкм): 7,8%; (1,3-1,9 мкм): 7,0%; (1,9-2,5 мкм): 7,3%; (2,5-3,1 мкм): 7,4%; (3,1-3,7 мкм): 6,6%; (3,7-4,3 мкм): 7,2%; (4,3-4,9 мкм): 7,0%; (4,9-5,5 мкм): 7,5%; (5,5-6,1 мкм): 6,7%; (6,1-6,7 мкм): 7,5%; (6,7-7,3 мкм): 7,2%; (7,3-7,9 мкм): 7,0%; (7,98,5 мкм): 6,6%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Гraft-полимер получен из крахмала и анионными мономерами.

#### Сравнительный пример 4-1.

11 частей кукурузного крахмала добавляли в 100 частей деионизированной воды, и полностью растворяли в течение 30 мин при 40°C для дальнейшего применения. 6 частей AMPS взвешивали и добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и смешивали. 0,22 части персульфата аммония добавляли

при 80°C и проводили реакцию в течение 6 ч. Добавляли 6 частей соли диметиламинтетрадецилсульфопропиламмония, растворяли и тщательно перемешивали. 2 частей эпоксихлорпропана добавляли в раствор крахмала, и равномерно проводили реакцию в течение 7 ч при 55°C, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 120-400 мкм (95,8% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (120-170 мкм): 11,6%; (170-350 мкм): 78,6%; (350-400 мкм): 9,8%. При этом содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 57,6 мас.%, содержание составного звена AMPS составляет 31,2 мас.%, при этом крахмал и AMPS подвергались графт-полимеризации.

Сравнительный пример 4-2.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 4-1, за исключением того, что эпоксихлорпропан не добавляли перед добавлением AMPS, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 20-180 мкм (94,4% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (20-60 мкм): 31,7%; (60-100 мкм): 18,1%; (100-140 мкм): 19,2%; (140-180 мкм): 31,0%. При этом содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 58,0 мас.%, содержание составного звена AMPS составляет 30,7 мас.%, и крахмал и AMPS подвергали графт-полимеризации.

Сравнительный пример 4-3.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 4-1, за исключением того, что раствор неорганической соли и 2 частей эпоксихлорпропана добавляли в раствор крахмала за одну порцию, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 10-210 мкм (93,9% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (10-60 мкм): 9,9%; (60-110 мкм): 38,1%; (110-160 мкм): 41,2%; (160-210 мкм): 10,8%. При этом содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 57,8 мас.%, содержание составного звена AMPS составляет 31,5 мас.%, и крахмал и AMPS подвергали графт-полимеризации.

Сравнительный пример 4-4.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 4-1, за исключением того, что триэтанолламин не добавляли, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 5-205 мкм (92,5% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (5-55 мкм): 35,2%; (55-105 мкм): 21,6%; (105-155 мкм): 20,0%; (155-205 мкм): 23,2%. При этом содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 57,4 мас.%, содержание составного звена AMPS составляет 31,3 мас.%, и крахмал и AMPS подвергали графт-полимеризации.

Примеры с 5-1 по 5-8 и сравнительные примеры с 5-1 по 5-4 являются примерами, в которых добавляли неионный мономер.

Пример 5-1.

14 частей пшеничного крахмала взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 17 частей триэтанолламина и полностью растворяли при 72°C. Затем добавляли 0,23 части эпоксихлорпропана, смесь реагировала в течение 3 ч после смешивания. 7 частей NVP добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и перемешивали. 0,14 части персульфата калия добавляли при 65°C и проводили реакцию в течение 6 ч. Добавляли 6 частей соли диметилгексадецилсульфобутиламмония и хорошо перемешивали. 70 частей раствора неорганической соли получали с помощью 43 частей NaCl, причем раствор неорганической соли и 2,2 части эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 43°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 5 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 59,7 мас.%, и содержание составного звена NVP составляет 29,6 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 10-170 мкм (93,5% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (10-50 мкм): 25,3%; (50-90 мкм): 24,7%; (90-130 мкм): 25,1%; (130-170 мкм): 24,9%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и NVP.

Пример 5-2.

5 частей картофельного крахмала взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, добавляли 41 часть триэтанолламина и полностью растворяли при комнатной температуре. Затем добавляли 0,04 эпоксихлорпропана, смесь реагировала в течение 2 ч после смешивания. 6 частей AN взвешивали, добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и смешивали. 0,019 части персульфата аммо-

ния добавляли при 70°C и проводили реакцию в течение 4 ч. Добавляли 1 часть соли диметилгексадецилсульфоэтиламмония и хорошо перемешивали. 100 частей раствора неорганической соли получали с помощью 0,5 части CaCl<sub>2</sub>, причем раствор неорганической соли и 7,5 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 60°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 8 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 26,9 мас.%, и содержание составного звена AN составляет 32,8 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 50-210 мкм (95,0% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (120-400 мкм): 24,2%; (190-260 мкм): 26,1%; (260-330 мкм): 24,7%; (330-400 мкм): 25,0%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и AN.

#### Пример 5-3.

20 частей крахмала тапиоки взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем 20 частей триэтанолamina добавляли и полностью растворяли при 40°C. Затем добавляли 0,3 части эпоксихлорпропана и проводили реакцию в течение 1 ч после смешивания. 7 частей NVF взвешивали и добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и смешивали. 0,105 части персульфата натрия добавляли туда при 80°C и проводили реакцию в течение 3 ч. Добавляли 10 частей соли диметилгексадецилсульфобутиламмония и хорошо смешивали. 150 частей раствора неорганической соли получали с помощью 3 частей MgCl<sub>2</sub>, причем раствор неорганической соли и 14 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 40°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 10 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Содержание составных звеньев, полученных из крахмала, составляло 48,4 мас.%, а содержание составных звеньев NVF составляло 16,8 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 50-300 мкм (91,2% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (50-100 мкм): 20,1%; (100-150 мкм): 18,8%; (150-200 мкм): 20,4%; (200-250 мкм): 20,1%; (250-300 мкм): 20,6%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и NVF.

#### Пример 5-4.

15 частей крахмала золотистой фасоли взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 40 частей триэтанолamina и полностью растворяли при 60°C. Затем добавляли 0,6 части эпоксихлорпропана и проводили реакцию в течение 1,5 ч после смешивания. 20 частей NVA взвешивали, добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и смешивали. 0,2 части персульфата калия добавляли туда при 75°C и проводили реакцию в течение 5 ч. Добавляли 2,1 часть соли диметил-(3-гидроксидодецил)сульфопропиламмония и полностью смешивали. 84 частей раствора неорганической соли получали с помощью 30 частей K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, причем раствор неорганической соли и 2 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 30°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 7 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. Затем отфильтровывали и сушили при 110°C в течение 2 часов с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер, в которых содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 39,8 мас.%, а содержание составного звена NVA составляет 53,2 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 150-500 мкм (96,2% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (150-200 мкм): 14,8%; (200-250 мкм): 13,7%; (250-300 мкм): 15,2%; (300-350 мкм): 14,0%; (350-400 мкм): 14,6%; (400-450 мкм): 14,2%; (450-500 мкм): 13,5%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и NVA.

#### Пример 5-5.

1 часть крахмала сладкого картофеля взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 50 частей триэтанолamina и полностью растворяли при 50°C. Затем добавляли 0,51 части эпоксихлорпропана и проводили реакцию в течение 2,5 ч после смешивания. 0,1 часть AN взвешивали и добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и смешивали. 0,001 части персульфата аммония добавляли при 65°C и проводили реакцию в течение 4 ч. Добавляли 0,05 части соли диметил-(6-аминотетрадецил)сульфоэтиламмония и хорошо смешивали. 0,5 части раствора неорганической соли получали с помощью 0,025 части NaCl, причем раствор неорганической соли и 0,1 части эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 55°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 9 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. Затем отфильтровывали и сушили в течение 2 ч при 110°C с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Содержание составных звеньев, полученных из крахмала, составляло 58,4 мас.%, а содержание составных звеньев AN составля-

ло 5,8 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 0,1-7,9 мкм (93,8% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (0,1-1,4 мкм): 17,1%; (1,4-2,7 мкм): 16,0%; (2,7-4,0 мкм): 17,0%; (4,0-5,3 мкм): 17,1%; (5,3-6,6 мкм): 16,8%; (6,6-7,9 мкм): 16,0%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и AN.

Пример 5-6.

3 части крахмала (кукурузный крахмал: крахмал золотистой фасоли =2:1 по массе) взвешивали в 100 частей деионизированной воды, добавляли 23 части триэаноламина и в достаточной степени растворяли при 72°C. Затем добавляли 0,06 части эпoxисхлорпропана и проводили реакцию в течение 0,5 ч после смешивания. 10 частей NVP добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и перемешивали. 0,01 части персульфата калия добавляли туда при 68°C и проводили реакцию в течение 5 ч. Добавляли 4,1 части соли диметилдодецилсульфобутиламмония и хорошо перемешивали. 50 частей раствора неорганической соли получали с помощью 38 частей неорганической соли (NaCl: CaCl<sub>2</sub>=1:1 по массе), причем раствор неорганической соли и 13 частей эпoxисхлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 57°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 4,5 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Содержание составных звеньев, полученных из крахмала, составляло 11,5 мас.%, а содержание составных звеньев NVP составляло 37,5 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 70-320 мкм (97,5% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (70-120 мкм): 19,7%; (120-170 мкм): 20,5%; (170-220 мкм): 20,1%; (220-270 мкм): 20,5%; (270-320 мкм): 19,2%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и NVP.

Пример 5-7.

12 частей крахмала (крахмал тапиоки: кукурузный крахмал =3:1 по массе) взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 16 частей триэаноламина и полностью растворяли при 65°C. Затем добавляли 0,025 частей эпoxисхлорпропана и проводили реакцию в течение 1,6 ч после смешивания. 3,6 частей NVP взвешивали и добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и смешивали. 0,066 части персульфата аммония добавляли при 72°C и проводили реакцию в течение 4 ч. 2 части соли диметилгидроксигексадецилсульфопропиламмония добавляли и тщательно перемешивали. 57 частей раствора неорганической соли получали с помощью 12 частей KNO<sub>3</sub>, причем раствор неорганической соли и 3,4 частей эпoxисхлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 45°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 6 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Содержание составных звеньев, полученных из крахмала, составляло 62,9 мас.%, а содержание составных звеньев NVP составляло 18,8 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 20-260 мкм (92,5% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (20-60 мкм): 17,0%; (60-100 мкм): 16,3%; (100-140 мкм): 16,7%; (140-180 мкм): 17,3%; (180-220 мкм): 17,4%; (220-260 мкм): 15,3%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Графт-полимер получен из крахмала и NVP.

Пример 5-8.

19 частей пшеничного крахмала взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, добавляли 27 частей триэаноламина и полностью растворяли при 45°C. Затем добавляли 0,013 части эпoxисхлорпропана и проводили реакцию в течение 2,75 ч после смешивания. 5,2 частей мономеров (NVP: NVF =1:1 по массе) добавляли в раствор крахмала, тщательно растворяли и перемешивали. 0,017 части инициатора (натрия персульфат: калия персульфат =1:1 по массе) добавляли при 67,5°C и проводили реакцию в течение 6 ч. Добавляли 8 частей соли диметилдодецилсульфопропиламмония и тщательно перемешивали. 108 частей раствора неорганической соли получали с помощью 9 частей Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, причем раствор неорганической соли и 5 частей эпoxисхлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 42°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 6,5 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Содержание составных звеньев, полученных из крахмала, составляло 64,9% по массе, а содержание составных звеньев, полученных из неионного мономера, составляло 17,7% по массе. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 0,1-10,3 мкм (93,3% размера частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (0,1-1,8 мкм): 16,0%; (1,8-3,5 мкм): 17,5%; (3,5-5,2 мкм): 17,3%; (5,2-6,9 мкм): 16,6%; (6,9-8,6 мкм): 17,5%; (8,6-10,3 мкм): 16,1%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Крахмал и неионный мономер подвергались графт-полимеризации.

## Сравнительный пример 5-1.

14 частей пшеничного крахмала добавляли в 100 частей деионизированной воды, полностью растворяли в течение 30 мин при 72°C и затем охлаждали для дальнейшего применения. 7 частей NVP взвешивали и добавляли в раствор крахмала, полностью растворяли и перемешивали. 0,14 части персульфата калия добавляли при 65°C и проводили реакцию в течение 6 ч. Добавляли 6 частей соли диметилгексадецилсульфобутиламмония и в достаточной степени растворяли и перемешивали. 2,2 частей эпоксихлорпропана взвешивали и добавляли в раствор крахмала, и равномерно проводили реакцию в течение 7 ч при 43°C с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. При этом содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 60,3 мас.%, а содержание составного звена NVP составляет 27,9 мас.%. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 120-400 мкм (94,5% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (120-170 мкм): 12,8%; (170-350 мкм): 78,3%; (350-400 мкм): 8,9%. Графт-полимер получен из крахмала и NVP.

## Сравнительный пример 5-2.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 5-1, за исключением того, что 0,23 части эпоксихлорпропана не добавляли перед добавлением NVP, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 20-180 мкм (92,5% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (20-60 мкм): 31,5%; (60-100 мкм): 18,0%; (100-140 мкм): 19,3%; (140-180 мкм): 31,2%. При этом содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 58,8 мас.%, содержание составного звена NVP составляет 29,0 мас.%, причем крахмал и NVP подвергались графт-полимеризации.

## Сравнительный пример 5-3.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 5-1, за исключением того, что раствор неорганической соли и 2,2 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли в раствор крахмала в одну порцию, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 30-230 мкм (91,8% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (30-80 мкм): 9,8%; (80-130 мкм): 38,2%; (130-180 мкм): 41,1%; (180-230 мкм): 10,9%. При этом содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 59,1 мас.%, содержание составного звена NVP составляет 29,4 мас.%, при этом крахмал и NVP подвергались графт-полимеризации.

## Сравнительный пример 5-4.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 5-1, за исключением того, что триэтанолламин не добавляли, получая равномерно распределенные полидисперсные крахмалсодержащие микросферы. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 20-200 мкм (93,2% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (20-65 мкм): 35,0%; (65-110 мкм): 21,8%; (110-155 мкм): 19,8%; (155-200 мкм): 23,4%. При этом содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 58,6 мас.%, содержание составного звена NVP составляет 28,7 мас.%, причем крахмал и NVP подвергались графт-полимеризации.

Примеры с 6-1 по 6-10 и сравнительные примеры с 6-1 по 6-4 являются примерами, в которых добавляют два или более мономеров.

## Пример 6-1.

10 частей крахмала сладкого картофеля взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 25 частей триэтанолламина, полностью растворяли при 80°C. Затем добавляли 0,05 части эпоксихлорпропана и проводили реакцию в течение 3 ч после смешивания. 8 частей мономеров (MAPS: NVF: AK =1:1:1 по массе) взвешивали и добавляли в раствор крахмала, тщательно растворяли и перемешивали. 0,15 части персульфата натрия добавляли туда при 62°C и проводили реакцию в течение 6 ч. Добавляли 4 части соли диметилгидрокситетрадецилсульфопропиламмония и тщательно перемешивали. 150 частей раствора неорганической соли получали с помощью 50 частей NaCl, при этом раствор неорганической соли и 3 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 44°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 5 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 10-170 мкм (94,5% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (10-50 мкм): 25,4%; (50-90 мкм): 25,1%; (90-130 мкм): 25,1%; (130-170 мкм): 24,4%; и (10-30 мкм): 11,3%; (30-50 мкм): 13,2%; (50-70 мкм): 12,8%; (70-90 мкм): 12,2%; (90-110 мкм): 13,5%; (110-130 мкм): 11,6%; (130-150 мкм): 12,2%; (150-170 мкм): 13,2%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 47,5 мас.%, содержа-

ние составного звена, полученного из функционального мономера, составляет 37,9 мас.%, При этом содержание составного звена MAPS составляет 11,8 мас.%, содержание составного звена NVF составляет 12,5 мас.%, а содержание составного звена АК составляет 13,6 мас.%. Графт-полимер получен из крахмала и MAPS, NVF и АК.

#### Пример 6-2.

5 частей картофельного крахмала взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 33 части триэтаноламина и полностью растворяли при комнатной температуре. Затем добавляли 0,04 эпоксихлорпропана и проводили реакцию в течение 2 ч после смешивания. 6 частей мономеров (DMC: SSS =1:2 по массе) взвешивали, добавляли в раствор крахмала и тщательно перемешивали. 0,17 части персульфата аммония добавляли при 70°C и проводили реакцию в течение 4 ч. Добавляли 1 часть соли диметилгексадецилсульфоэтиламмония и хорошо перемешивали. 120 частей раствора неорганической соли получали с помощью 0,5 части CaCl<sub>2</sub>, причем раствор неорганической соли и 7,5 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 60°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 8 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 120-400 мкм (95,4% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (120-190 мкм): 25,8%; (190-260 мкм): 24,5%; (260-330 мкм): 25,3%; (330-400 мкм): 24,4%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Содержание составных звеньев, полученных из крахмала, составляло 26,9 мас.%, содержание составных звеньев DMC составляло 10,7 мас.%, содержание составных звеньев SSS составляло 20,12 мас.%, при этом графт-полимер был получен из крахмала, DMC и SSS.

#### Пример 6-3.

20 частей крахмала тапиоки взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 20 частей триэтаноламина и полностью растворяли при 40°C. Затем добавляли 0,3 части эпоксихлорпропана и проводили реакцию в течение 1 ч после смешивания. 17 частей мономеров (FA: NVA =3:1 по массе) взвешивали, добавляли в раствор крахмала и тщательно перемешивали. 0,105 части персульфата натрия добавляли туда при 80°C и проводили реакцию в течение 3 ч. Добавляли 10 частей соли диметилгексадецилсульфобутиламмония и хорошо перемешивали. 150 частей раствора неорганической соли получали с помощью 26 частей MgCl<sub>2</sub>, причем раствор неорганической соли и 14 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 40°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 10 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. Затем отфильтровывали и сушили в течение 2 ч при 110°C с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 50-300 мкм (95,2% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (50-100 мкм): 19,5%; (100-150 мкм): 18,7%; (150-200 мкм): 21%; (200-250 мкм): 20,0%; (50-100 мкм): 20,8%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Содержание составных звеньев, полученных из крахмала, составляло 38,9 мас.%, содержание составных звеньев, полученных из функционального мономера, составляло 33,1 мас.%, При этом содержание составных звеньев ФК составляло 24,2 мас.%, и содержание составных звеньев NVA составляло 8,2 мас.%. Графт-полимер был получен из крахмала, ФК и NVA.

#### Пример 6-4.

15 частей крахмала золотистой фасоли взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 40 частей триэтаноламина и полностью растворяли при 60°C. Затем добавляли 0,6 части эпоксихлорпропана и проводили реакцию в течение 1,5 ч после смешивания. 20 частей мономеров (DAPS: DBC: AMPS: NVP =2:1:2:1 по массе) взвешивали и добавляли в раствор крахмала, тщательно растворяли и перемешивали. 0,2 части персульфата калия добавляли туда при 75°C и проводили реакцию в течение 5 ч. Добавляли 7,3 части соли диметил-(3-гидроксидодецил)сульфопропиламмония и полностью перемешивали. 135 частей раствора неорганической соли получали с помощью 19 частей K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, причем раствор неорганической соли и 11 частей эпоксихлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 30°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 7 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 150-500 мкм (96,2% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (150-200 мкм): 13,5%; (200-250 мкм): 14,1%; (250-300 мкм): 15,4%; (300-350 мкм): 14,8%; (350-400 мкм): 14,0%; (400-450 мкм): 14,7%; (450-500 мкм): 13,5%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Содержание составных звеньев, полученных из крахмала, составляет 32,1 мас.%, содержание составных звеньев, полученных из функционального мономера, составляет 42,9 мас.%, и содержание составных звеньев DAPS, DBC, AMPS и NVP составляет 15,2 мас.%,

8,6 мас.%, 15,0 мас.% и 7,8 мас.% соответственно. Гraft-полимер получен из крахмала, DAPS, DBC, AMPS и NVP.

Пример 6-5.

1 часть крахмала сладкого картофеля взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 50 частей триэтаноламина и полностью растворяли при 50°C. Затем добавляли 0,19 части эпoxисхлорпропана и проводили реакцию в течение 2,5 ч после смешивания. 0,1 части мономеров (MABS:DMDAAC:AK:AN=1:1:1:1 по массе) взвешивали, добавляли в раствор крахмала, тщательно растворяли и смешивали. 0,001 части персульфата аммония добавляли при 65°C и проводили реакцию в течение 4 ч. Добавляли 0,05 части соли диметил-(6-аминотетрадецил)сульфоэтиламмония и хорошо смешивали. 0,5 части раствора неорганической соли получали с помощью 0,025 части NaCl, причем раствор неорганической соли и 0,1 части эпoxисхлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 55°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 9 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 0,2-6,2 мкм (92,7% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (0,2-1,2 мкм): 16,5%; (1,2-2,2 мкм): 15,9%; (2,2-3,2 мкм): 17,2%; (3,2-4,2 мкм): 17,5%; (4,2-5,2 мкм): 16,4%; (5,2-6,2 мкм): 16,5%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Содержание составных звеньев, полученных из крахмала, составляет 71,9 мас.%, содержание составных звеньев, полученных из функционального мономера, составляет 7,2 мас.%, и содержание составных звеньев MABS, DMDAAC, AK и AN составляет 1,7 мас.%, 1,9 мас.%, 1,6 мас.% и 2,0 мас.% соответственно. Гraft-полимер получен из крахмала, MABS, DMDAAC, AK и AN.

Пример 6-6.

7 частей крахмала (кукурузный крахмал: крахмал золотистой фасоли =2:1 по массе) взвешивали в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 32 части триэтаноламина и полностью растворяли при 72°C. Затем добавляли 0,08 части эпoxисхлорпропана и проводили реакцию в течение 0,5 ч после смешивания. 2 части мономеров (VPPS: DAC: AOIAS:NVA =1:1:4:1 по массе) взвешивали и добавляли в раствор крахмала, тщательно растворяли и смешивали. 0,09 части персульфата калия добавляли туда при 68°C и проводили реакцию в течение 5 ч. Добавляли 3,1 части соли диметилдодецилсульфобутиламмония и хорошо перемешивали. 76 частей раствора неорганической соли получали с помощью 45 частей неорганической соли (NaCl:CaCl<sub>2</sub>=1:1 по массе), причем раствор неорганической соли и 4,9 частей эпoxисхлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 57°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 4,5 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 70-290 мкм (92,1% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (70-114 мкм): 20,5%; (114-158 мкм): 20,8%; (158-202 мкм): 20,0%; (202-246 мкм): 19,9%; (246-290 мкм): 18,8%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Содержание составных звеньев, полученных из крахмала, составляет 49,8 мас.%, содержание составных звеньев, полученных из функционального мономера, составляет 14,3 мас.%, и содержание составных звеньев VPPS, DAC, AOIAS и NVA составляет 2,1 мас.%, 2,3 мас.%, 7,1 мас.% и 2,8 мас.% соответственно. Гraft-полимер получен из крахмала, VPPS, DAC, AOIAS и NVA.

Пример 6-7.

3 части крахмала (крахмал тапиоки: кукурузный крахмал =3:1 по массе) взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 23 частей триэтаноламина и полностью растворяли при 65°C. Затем добавляли 0,025 частей эпoxисхлорпропана и проводили реакцию в течение 1,6 ч после смешивания. 2,6 частей мономеров (MAPS:DMC:FA:NVP =3:1:1:2 по массе) взвешивали и добавляли в раствор крахмала, тщательно растворяли и перемешивали. 0,13 части персульфата аммония добавляли при 72°C и проводили реакцию в течение 4 ч. Добавляли 2 части соли диметилгидроксигексадецилсульфопропиламмония и тщательно перемешивали. 87 частей раствора неорганической соли получали с помощью 11 частей KNO<sub>3</sub>, причем раствор неорганической соли и 6,2 частей эпoxисхлорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 45°C, причем добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 6 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 20-260 мкм (95,7% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: 15,2%; (60-100 мкм): 15,9%; (100-140 мкм): 17,8%; (140-180 мкм): 17,5%; (180-220 мкм): 17,0%; (220-260 мкм): 16,6%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 25,2 мас.%, содержание составного звена, полученного из функционального мономера, составляет

21,7 мас.%, и содержание составных звеньев MAPS, DMC, ФК и NVP составляет 9,4 мас.%, 3,3 мас.%, 2,9 мас.% и 6,1 мас.%, соответственно. Гraft-полимер получен из крахмала, MAPS, DMC, ФК и NVP.

Пример 6-8.

5 частей пшеничного крахмала взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 36 частей триэаноламина и полностью растворяли при 45°C. Затем добавляли 0,34 части эпоксилорпропана и проводили реакцию в течение 2,75 ч после смешивания. 4 частей мономеров (AN: NVP =1:1 по массе) взвешивали, добавляли в раствор крахмала и тщательно перемешивали. 0,012 частей инициатора (натрия персульфат: калия персульфат =1:1 по массе) добавляли при 67,5°C и проводили реакцию в течение 6 ч. Добавляли 8 частей соли диметилдодецилсульфопропиламмония и тщательно перемешивали. 66 частей раствора неорганической соли получали с помощью 8 частей Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, причем раствор неорганической соли и 9 частей эпоксилорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 42°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 6,5 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 0,1-12,1 мкм (94,5% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (0,1-2,1 мкм): 16,6%; (2,1-4,1 мкм): 17,4%; (4,1-6,1 мкм): 16,8%; (6,1-8,1 мкм): 16,3%; (8,1-10,1 мкм): 17,4%; (10,1-12,1 мкм): 15,5%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 27,0 мас.%, содержание составного звена, полученного из функционального мономера, составляет 21,8 мас.%, и содержание составных звеньев AN и NVP составляет 11,1 мас.% и 10,7 мас.% соответственно. Гraft-полимер получен из крахмала, MAPS, AN и NVP.

Пример 6-9.

7 частей пшеничного крахмала взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 18 частей триэаноламина и полностью растворяли при 55°C. Затем добавляли 0,16 части эпоксилорпропана и проводили реакцию в течение 3 ч после смешивания. 8 частей мономеров (MAPS: DEDAAC:AMPS:AN=1:1:1:1 по массе) взвешивали в раствор крахмала, полностью растворяли и перемешивали. 0,1 части инициатора (натрия персульфат) добавляли при 68°C и проводили реакцию в течение 6,5 ч. Добавляли 9 частей соли диметилтетрадецилсульфопропиламмония и хорошо смешивали. 70 частей раствора неорганической соли получали с помощью 10 частей K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, причем раствор неорганической соли и 3 частей эпоксилорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 44°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 8 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. Затем отфильтровывали и сушили в течение 2 ч при 110°C, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 120-380 мкм (90,5% размера частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (120-185 мкм): 25,6%; (185-250 мкм): 24,8%; (250-315 мкм): 25,3%; (315-380 мкм): 24,3%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 38,5 мас.%, содержание составного звена, полученного из функционального мономера, составляет 43,2 мас.%, и содержание составных звеньев MAPS, DEDAAC, AMPS и AN составляет 10,7 мас.%, 10,9 мас.%, 11,7 мас.% и 9,9 мас.% соответственно. Гraft-полимер получен из крахмала, MAPS, DEDAAC, AMPS и AN.

Пример 6-10.

15 частей кукурузного крахмала взвешивали и добавляли в 100 частей деионизированной воды, затем добавляли 44 частей триэаноламина и полностью растворяли при 65°C. Затем добавляли 0,02 части эпоксилорпропана и проводили реакцию в течение 3 ч после смешивания. 7 частей мономеров (DMAPS: AMPS: NVF =1:2:3 по массе) взвешивали, добавляли в раствор крахмала, тщательно растворяли и перемешивали. 0,012 частей инициатора (персульфат аммония: персульфат калия =1:2 по массе) добавляли при 73°C и проводили реакцию в течение 4 ч. Добавляли 4 части соли диметилдодецилсульфопропиламмония и тщательно перемешивали. 110 частей раствора неорганической соли получали с помощью 25 частей NaCl, причем раствор неорганической соли и 7 частей эпоксилорпропана одновременно добавляли по каплям в раствор крахмала при 40°C, и добавление по каплям с постоянной скоростью поддерживали в течение 7 ч. Смесь непрерывно реагировала в течение 2 ч после завершения добавления по каплям, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 40-280 мкм (93,6% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (40-88 мкм): 20,8%; (88-136 мкм): 20,8%; (136-184 мкм): 20,0%; (184-232 мкм): 19,6%; (232-280 мкм): 18,8%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 51,6 мас.%, содержание составного звена, полученного из функционального мономера, составляет 24,2 мас.%, и содержание составных звеньев DMAPS, MAPS и NVF составляет 4,1 мас.%, 8,2 мас.% и 11,9 мас.% соответственно.

Графт-полимер получен из крахмала, DMAPS, MAPS и NVF.

Пример 6-11.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 6-1, за исключением того, что триэтаноламин заменяли на триметаноламин в том же количестве, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 10-170 мкм (94,5% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (10-50 мкм): 25,4%; (50-90 мкм): 25,1%; (90-130 мкм): 25,1%; (130-170 мкм): 24,4%; и (10-30 мкм): 11,3%; (30-50 мкм): 13,7%; (50-70 мкм): 13,7%; (70-90 мкм): 11,8%; (90-110 мкм): 13,5%; (110-130 мкм): 11,6%; (130-150 мкм): 12,2%; (150-170 мкм): 12,2%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 47,2 мас.%, содержание составного звена, полученного из функционального мономера, составляет 37,0 мас.%, содержание составного звена MAPS составляет 11,7 мас.%, содержание составного звена NVF составляет 12,1 мас.%, и содержание составного звена АК составляет 13,2 мас.%, причем графт-полимер был получен из крахмала, MAPS, NVF и АК.

Пример 6-12.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 6-1, за исключением того, что эпоксилорпропан заменяли на оксихлорид фосфора в том же количестве, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 10-170 мкм (94,5% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (10-50 мкм): 25,4%; (50-90 мкм): 25,1%; (90-130 мкм): 25,1%; (130-170 мкм): 24,4%; и (10-30 мкм): 13,2%; (30-50 мкм): 13,3%; (50-70 мкм): 12,9%; (70-90 мкм): 11,5%; (90-110 мкм): 13,1%; (110-130 мкм): 11,6%; (130-150 мкм): 12,4%; (150-170 мкм): 12,0%. При этом инфракрасный спектр имеет C-N пик и S=O пик. Содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 47,2 мас.%, содержание составного звена, полученного из функционального мономера, составляет 37,9 мас.%, содержание составного звена MAPS составляет 11,7 мас.%, содержание составного звена NVF составляет 13,5 мас.%, содержание составного звена АК составляет 12,7 мас.%, графт-полимер получен из крахмала, MAPS, NVF и АК.

Сравнительный пример 6-1.

10 частей крахмала сладкого картофеля добавляли в 100 частей деионизированной воды, полностью растворяли в течение 30 мин при 80°C и затем охлаждали для дальнейшего применения. 8 частей мономеров (MAPS:NVF:AK=1:1:1 по массе) взвешивали, добавляли в раствор крахмала, тщательно растворяли и перемешивали. 0,15 части персульфата натрия добавляли туда при 62°C и проводили реакцию в течение 6 ч. Добавляли 4 части соли диметилгидрокситетрадецилсульфопропиламмония, растворяли и перемешивали. 3 части эпоксилорпропана взвешивали, добавляли в раствор крахмала и равномерно проводили реакцию в течение 7 ч при 44°C с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 120-400 мкм (95,9% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (120-170 мкм): 12,4%; (170-350 мкм): 79,4%; (350-400 мкм): 8,2%. При этом содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 45,6 мас.%, содержание составного звена, полученного из функционального мономера, составляет 32,9 мас.%, содержание составного звена MAPS составляет 7,6 мас.%, содержание составного звена NVF составляет 14,1 мас.%, содержание составного звена АК составляет 11,2 мас.%, и графт-полимер получен из крахмала, MAPS, NVF и АК.

Сравнительный пример 6-2.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 6-1, за исключением того, что 0,05 частей эпоксилорпропана не добавляли перед добавлением мономеров (MAPS: NVF:AK=1:1:1), с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 20-180 мкм (95,3% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (20-60 мкм): 32,8%; (60-100 мкм): 17,5%; (100-140 мкм): 18,2%; (140-180 мкм): 31,5%. При этом содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 47,9 мас.%, содержание составного звена, полученного из функционального мономера, составляет 33,6 мас.%, содержание составного звена MAPS составляет 10,2 мас.%, содержание составного звена NVF составляет 11,1 мас.%, и содержание составного звена АК составляет 12,3 мас.%. Графт-полимер получен из крахмала, MAPS, NVF и АК.

Сравнительный пример 6-3.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 6-1, за исключением того, что раствор неорганической соли и 3 частей эпоксилорпропана добавляли в раствор крахмала за одну порцию, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер.

Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 20-200 мкм (93,8% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (20-65 мкм): 9,9%; (65-110 мкм): 37,1%; (110-155 мкм): 42,2%; (155-200 мкм): 10,8%. При этом содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 47,4 мас.%, содержание составного звена, полученного из функционального мономера, составляет 37,6 мас.%, содержание составного звена MAPS составляет 11,6 мас.%, содержание составного звена NVF составляет 13,8 мас.%, и содержание составного звена АК составляет 12,2 мас.%. Гraft-полимер получен из крахмала, MAPS, NVF и АК.

Сравнительный пример 6-4.

Крахмалсодержащие микросферы получали согласно способу из примера 6-1, за исключением того, что триэтаноламин не добавляли, с получением равномерно распределенных полидисперсных крахмалсодержащих микросфер. Крахмалсодержащие микросферы имеют размер частиц в области кучности 8-200 мкм (91,7% размеров частиц находятся в этом интервале), причем распределение частиц по размеру в области кучности размера частиц имеет следующие характеристики: (8-56 мкм): 36,3%; (56-104 мкм): 21,7%; (104-152 мкм): 19,9%; (152-200 мкм): 22,1%. При этом содержание составного звена, полученного из крахмала, составляет 45,3 мас.%, содержание составного звена, полученного из функционального мономера, составляет 38,2 мас.%, содержание составного звена MAPS составляет 11,6 мас.%, содержание составного звена NVF составляет 12,7 мас.%, содержание составного звена АК составляет 13,9 мас.%, при этом graft-полимер получен из крахмала, MAPS, NVF и АК.

Испытание эффективности.

1. Испытание эффективности экранирования временным блокирующим агентом.

Проводили оценку микроразмерных крахмалсодержащих микросфер, полученных в указанных выше примерах и сравнительных примерах, соответственно, в качестве временных блокирующих агентов с помощью эксперимента по блокировке песчаных пластов.

Экспериментальное оборудование: аппарат для определения потерь при фильтрации бурового раствора в песчаном пласте, мешалка и печь.

Материалы для проведения эксперимента: суспензия из скважины 860 Хэнаньского (Henan) нефтегазового месторождения нефтехимической промышленности Китая (плотность составляет 1,19 г/см<sup>3</sup>), образец из примеров, образец сравнительных примеров и образец песка с размером зерен 20-40 меш.

Стадии эксперимента были следующими:

(1) приготовление суспензии: приготовление буровых растворов из скважинной суспензии +3 мас.% образца из примера или сравнительного примера;

(2) изготовление песчаного пласта: добавление песка с размером зерен 20-40 меш в цилиндр до отметки 350 мм и встряхивание;

(3) добавление бурового раствора (400-500 мл), полученного на стадии (1), закрепление цилиндра в приборной рамке и укупорование верхнего и нижнего каналов;

(4) открывание источника воздуха, настройка давления до 0,69 мПа, одновременное открывание верхнего и нижнего переключателей и определение условия, при котором буровой раствор проникает в песчаный пласт в течение получаса.

Результаты эксперимента были следующими.

После добавления в течение 30 мин потери при фильтрации составляли FL<sub>1</sub>, пласт оставался с целом стабильным после того, как буровой раствор проникал на глубину D.

После того как образовалась фильтрующая корка, сбрасывали давление и выливали буровой раствор, добавляли чистой воды до отметки 400 мл, нагнетали давление (0,69 мПа) и определяли потери при фильтрации FL<sub>2</sub> через 30 мин. Результаты эксперимента представлены в таблицах 1-6.

2. Испытание термостойкости и солеустойчивости.

Термостойкость и солеустойчивость в примерах и сравнительных примерах оценивали с помощью аппарата для измерения потерь при фильтрации при средних температурах и средних давлениях.

Экспериментальное оборудование: аппарат для измерения потерь при фильтрации при средних температурах и средних давлениях, мешалка, котел для отверждения и вращательная нагревательная печь.

Материалы для проведения эксперимента: суспензия из скважины 860 Хэнаньского (Henan) нефтегазового месторождения нефтехимической промышленности Китая (плотность составляет 1,19 г/см<sup>3</sup>), образцы из примеров и образцы сравнительных примеров.

Стадии эксперимента были следующими.

(1) Приготовление суспензии: приготовление буровых растворов из скважинной суспензии + 5 мас.% NaCl + 5 мас.% CaCl<sub>2</sub> + 3 мас.% образца из примера или сравнительного примера;

(2) Высокотемпературное отверждение бурового раствора: размещение 350 мл бурового раствора, полученного на стадии (1), в котле для отверждения. Затем размещение котла для отверждения во вращательной нагревательной печи для проведения отверждения бурового раствора, содержащего микросферы, в течение 16 ч при 180°C.

(3) Оценка термостойкости и солеустойчивости: охлаждение отвержденного бурового раствора до

комнатной температуры, вливания охлажденного бурового раствора в бак для оценки и затем установка бака для оценки в аппарат для измерения потерь при фильтрации при средних температурах и средних давлениях. Открывание источника воздуха, настройка давления до 0,69 МПа, затем открывание переключателя на впуске воздуха и определение потерь воды в буровом растворе в пределах получаса.

Результаты эксперимента были следующими.

Потеря жидкости бурового раствора составляет  $FL_3$  на момент времени 30 мин после начала испытания. Результаты испытания представлены в таблицах 1-6.

3. Линейная скорость расширения в испытании глины.

5 г бентонита кальция (Hebei Wayanggu mineral product trade company, Ltd.) спрессовывали в течение 5 мин под давлением 6 МПа и получали испытуемый глиняный блок. В течение 3 ч измеряли количество набухшего глиняного блока в чистой воде или в суспензиях различных модифицированных крахмалсодержащих микросфер с помощью дилатометра для сланцевой глины (Qingdao Hengtaida electromechanical devices, Co., Ltd.), и при этом вычисляли линейную скорость набухания R1, R2 (скорость набухания = набухшее количество/исходная высота  $\times 100\%$ ), где R1 составил 56%.

Материалы для проведения эксперимента: суспензия из скважины 860 Хэнаньского (Henan) нефтегазового месторождения нефтехимической промышленности Китая (плотность составляет  $1,19 \text{ г/см}^3$ ), дилатометра для сланцевой глины, образцы из примеров и образцы сравнительных примеров. Результаты испытания приведены в таблицах 1-6.

Таблица 1

Примеры	Потери при фильтрации $FL_1$ (мл)	Глубина D (мм)	Потери при фильтрации $FL_2$ (мл)	Потери при фильтрации $FL_3$ (мл)	R2, %
Пример 1-1	0	200	0	25	23
Пример 1-2	0	120	0	12	29
Пример 1-3	0	180	0	30	32
Пример 1-4	0	150	0	21	25
Пример 1-5	0	205	0	25	29
Сравнительный Пример 1-1	2	350	55	65	52
Сравнительный Пример 1-2	0	310	12	60	49
Сравнительный Пример 1-3	3	350	60	58	49
Сравнительный Пример 1-4	0	330	20	55	46

Таблица 2

Примеры	Потери при фильтрации FL <sub>1</sub> (мл)	Глубина D (мм)	Потери при фильтрации FL <sub>2</sub> (мл)	Потери при фильтрации FL <sub>3</sub> (мл)	R2, %
Пример 2-1	0	135	0	5	20
Пример 2-2	0	170	0	2	17
Пример 2-3	0	190	0	2	16
Пример 2-4	0	200	0	1	14
Пример 2-5	0	220	0	10	23
Пример 2-6	0	205	0	3	13
Пример 2-7	0	145	0	1	17
Пример 2-8	0	205	0	1	18
Сравнительный Пример 2-1	2	350	65	45	43
Сравнительный Пример 2-2	0	310	15	40	40
Сравнительный Пример 2-3	3	350	73	39	39
Сравнительный Пример 2-4	0	330	22	33	36

Таблица 3

Примеры	Потери при фильтрации FL <sub>1</sub> (мл)	Глубина D (мм)	Потери при фильтрации FL <sub>2</sub> (мл)	Потери при фильтрации FL <sub>3</sub> (мл)	R2, %
Пример 3-1	0	125	0	11	9
Пример 3-2	0	160	0	15	11
Пример 3-3	0	210	0	10	8
Пример 3-4	0	220	0	8	7
Пример 3-5	0	205	0	25	17
Пример 3-6	0	200	0	21	14
Пример 3-7	0	150	0	16	11
Пример 3-8	0	190	0	24	17
Сравнительный Пример 3-1	2	350	70	60	37
Сравнительный Пример 3-2	0	330	22	54	33
Сравнительный Пример 3-3	3	350	54	55	32
Сравнительный Пример 3-4	0	315	13	49	30

Таблица 4

Примеры	Потери при фильтрации FL <sub>1</sub> (мл)	Глубина D (мм)	Потери при фильтрации FL <sub>2</sub> (мл)	Потери при фильтрации FL <sub>3</sub> (мл)	R2, %
Пример 4-1	0	130	0	11	21
Пример 4-2	0	175	0	13	22
Пример 4-3	0	170	0	10	20
Пример 4-4	0	210	0	6	17
Пример 4-5	0	200	0	20	26
Пример 4-6	0	165	0	16	23
Пример 4-7	0	210	0	15	23
Пример 4-8	0	200	0	11	20
Сравнительный Пример 4-1	2	350	80	55	46
Сравнительный Пример 4-2	0	340	24	51	43
Сравнительный Пример 4-3	3	350	55	50	38
Сравнительный Пример 4-4	0	300	20	44	40

Таблица 5

Примеры	Потери при фильтрации FL <sub>1</sub> (мл)	Глубина D (мм)	Потери при фильтрации FL <sub>2</sub> (мл)	Потери при фильтрации FL <sub>3</sub> (мл)	R2, %
Пример 5-1	0	160	0	6	23
Пример 5-2	0	180	0	2	20
Пример 5-3	0	135	0	5	23
Пример 5-4	0	220	0	2	20
Пример 5-5	0	210	0	15	29
Пример 5-6	0	210	0	10	26
Пример 5-7	0	170	0	6	23
Пример 5-8	0	200	0	3	21
Сравнительный Пример 5-1	4	350	75	50	49
Сравнительный Пример 5-2	0	300	8	44	46
Сравнительный Пример 5-3	3	350	40	45	43
Сравнительный Пример 5-4	0	340	20	38	43

Таблица 6

Примеры	Потери при фильтрации FL <sub>1</sub> (мл)	Глубина D (мм)	Потери при фильтрации FL <sub>2</sub> (мл)	Потери при фильтрации FL <sub>3</sub> (мл)	R2, %
Пример 6-1	0	140	0	2	13
Пример 6-2	0	180	0	4	17
Пример 6-3	0	200	0	2	14
Пример 6-4	0	200	0	1	10
Пример 6-5	0	220	0	5	20
Пример 6-6	0	190	0	4	14
Пример 6-7	0	150	0	4	15
Пример 6-8	0	205	0	2	17
Пример 6-9	0	210	0	3	11
Пример 6-10	0	240	0	2	10
Пример 6-11	0	175	0	6	27
Пример 6-12	0	195	0	4	29
Сравнительный Пример 6-1	4	350	8	40	40
Сравнительный Пример 6-2	0	300	11	35	37
Сравнительный Пример 6-3	4	350	53	33	36
Сравнительный Пример 6-4	0	340	25	29	33

На основании результатов в испытании на эффективность экранирования путем временной блокировки в чистой воде под давлением 0,69 мПа потери при фильтрации в образцах из примеров по изобретению в пределах 30 мин существенно ниже, чем в образцах из сравнительных примеров, и, таким образом, блокирующий эффект является хорошим. В испытании на эффективность экранирования путем временной блокировки в чистой воде под давлением 0,69 мПа потери при фильтрации в образцах из сравнительных примеров в пределах 30 мин могут достигать 40 мл, и, таким образом, результат не является хорошим.

При оценке термостойкости и солеустойчивости в чистой воде под давлением 0,69 мПа потери при фильтрации в образцах из примеров по изобретению в пределах 30 мин результаты были ниже, чем в образцах из сравнительных примеров в тех же условиях, и, таким образом, термостойкость и солеустойчивость были прекрасными. Для образцов из сравнительных примеров наибольшая потеря жидкости бурового раствора в пределах 30 мин при давлении 0,69 мПа может достигать 65 мл.

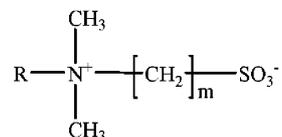
Из результатов для указанных выше R1 и R2 можно видеть, что, когда использовали образцы из примеров по изобретению, линейная скорость расширения глиняного блока в суспензии, содержащей микросферы, содержащие модифицированный крахмал, составляет лишь не более 8%, что может значительно снижать гидратацию и растекание глины и, таким образом, может эффективно улучшать стабильность скважины при применении. Когда использовали образцы из сравнительных примеров, линейная скорость расширения глиняных блоков в суспензии, содержащей микросферы, содержащие модифицированный крахмал, могла доходить до 52%, что немного ниже, чем линейная скорость расширения в чистой воде, и, таким образом, не может снизить гидратацию и растекание глины на стенке скважины.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Продукт с крахмалсодержащими микросферами для применения в качестве компонента в системе бурового раствора, где размер частиц крахмалсодержащих микросфер имеет равномерно распределенную полидисперсность в области кучности размера частиц, отличающийся тем, что область кучности размера частиц разделена на n равных интервалов, где доля микросфер в каждом интервале является следующей:

$$\frac{100}{n}\% \pm \frac{10}{n}\%$$

где n - целое число больше 1,  
где указанный продукт с крахмалсодержащими микросферами содержит цвиттерионное поверхностно-активное вещество формулы



в которой m представляет собой целое число от 2 до 6; R представляет собой насыщенную углеродную цепь, имеющую 1-18 атомов углерода, и

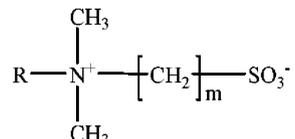
где крахмалсодержащие микросферы содержат составное звено, полученное из эпоксихлорпропана в качестве сшивающего агента.

2. Продукт по п.1, где диапазон контролируемого размера частиц указанных крахмалсодержащих микросфер составляет 0,1-500 мкм;

предпочтительно n - целое число от 4 до 10.

3. Продукт по п.1 или 2, где инфракрасный спектр указанных крахмалсодержащих микросфер имеет пики при  $1025 \text{ см}^{-1}$ - $1250 \text{ см}^{-1}$ , которые относятся к C-N, и пики при  $1150 \text{ см}^{-1}$ - $1350 \text{ см}^{-1}$ , которые относятся к S=O.

4. Продукт по любому из пп.1-3, где в указанном цвиттерионном поверхностно-активном веществе формулы



m составляет 3 или 4; R представляет собой насыщенную углеродную цепь, имеющую 12-18 атомов углерода;

при этом, за исключением концевых атомов углерода, углеродная цепь указанных цвиттерионных поверхностно-активных веществ содержит гидроксильную, amino или карбоксильную группы и является монозамещенной у тех же атомов углерода; и

при этом цвиттерионное поверхностно-активное вещество представляет собой одно или более веществ из соли диметилдодецилсульфопропиламмония, соли диметилгексадецилсульфоэтиламмония, соли диметилоктадецилсульфобутиламмония, соли диметил-(3-гидроксидодецил)сульфопропиламмония, соли диметил-(6-аминотетрадецил)сульфоэтиламмония.

5. Продукт по любому из пп.1-4, в котором содержание составных звеньев, полученных из крахмала, в крахмалсодержащей микросфере составляет от 35 до 95 мас.%, предпочтительно от 38 до 85 мас.%;

предпочтительно в котором крахмалсодержащая микросфера дополнительно содержит составное звено, полученное из полимеризуемого мономера, образующего графт-сополимер с составным звеном, полученным из крахмала, при этом полимеризуемый мономер представляет собой по меньшей мере одно вещество из анионного мономера, катионного мономера, неонного мономера и цвиттерионного мономера;

более предпочтительно цвиттерионный мономер представляет собой одно или более веществ из метакрилоилоксиэтил-N,N-диметилпропансульфоната, N,N-диметилаллиламинпропансульфоната, 4-винилпиридинпропансульфоната, N-метилдиаллилпропансульфоната и N-метилдиаллилбутансульфоната; катионный мономер представляет собой одно или более веществ из хлорида метакрилоилоксиэтилтриметиламмония, хлорида акрилоилоксиэтилтриметиламмония, хлорида акрилоилоксиэтилдиметилбензиламмония, хлорида диметилдиаллиламмония и хлорида диэтилдиаллиламмония; анионный мономер представляет собой одно или более веществ из акриловой кислоты, 2-метил-2-акриламидопропансульфоновой кислоты, фумаровой кислоты, аллилсульфоната натрия и 2-акрилоилоксиизопентенсульфоната натрия; неонный мономер представляет собой одно или более веществ из N-винилпирролидона, акрилонитрила, винилформамида и винилацетамида.

6. Способ получения продукта с крахмалсодержащими микросферами по любому из пп.1-5, включающий следующие стадии:

(1) добавление крахмала в воду, затем добавление солюбилизатора, представляющего собой соединение, содержащее гидроксил и третичный азот, перемешивание до однородности и затем добавление первого сшивающего агента для проведения реакции в условиях реакции сшивания;

(2) добавление цвиттерионного поверхностно-активного вещества, указанного в п.1, в сырьевой раствор, полученный на стадии (1), и перемешивание до однородности;

(3) медленное добавление второго сшивающего агента и раствора неорганической соли в сырьевой раствор, полученный на стадии (2), при постоянной скорости при температуре 30-60°C для проведения реакции, при этом первый сшивающий агент и второй сшивающий агент представляют собой эпокси-

хлорпропан.

7. Способ по п.6, который дополнительно включает стадию (1-1) между стадией (1) и стадией (2): добавление полимеризуемого мономера в сырьевой раствор, полученный на стадии (1), после полного растворения и перемешивания до однородности добавление инициатора для проведения реакции при 60-80°C в течение 3-6 ч и затем добавление цвиттерионного поверхностно-активного вещества для осуществления стадии (2);

предпочтительно в котором полимеризуемый мономер на стадии (1-1) представляет собой одно или более веществ из катионного мономера, анионного мономера, цвиттерионного мономера и неионного мономера;

более предпочтительно катионный мономер представляет собой одно или более веществ из хлорида метакрилоилоксиэтилтриметиламмония, хлорида акрилоилоксиэтилтриметиламмония, хлорида акрилоилоксиэтилдиметилбензиламмония, хлорида диметилдиаллиламмония и хлорида диэтилдиаллиламмония;

анионный мономер представляет собой одно или более веществ из акриловой кислоты, 2-метил-2-акриламидопропансульфоновой кислоты, фумаровой кислоты, аллилсульфоната натрия и 2-акрилоилоксиизопентенсульфоната натрия;

цвиттерионный мономер представляет собой одно или более веществ из метакрилоилоксиэтил-N,N-диметилпропансульфоната, N,N-диметилаллиламинпропансульфоната, 4-винилпиридинпропансульфоната, N-метилдиаллилпропансульфоната и N-метилдиаллилбутансульфоната;

неионный мономер представляет собой одно или более веществ из N-винилпирролидона, акрилонитрила, винилформамида и винилацетамида;

инициатор представляет собой любое вещество из персульфата калия, персульфата натрия и персульфата аммония.

8. Способ по п.6 или 7, в котором крахмал на стадии (1) представляет собой одно или более веществ из крахмала золотистой фасоли, крахмала тапиоки, крахмала ипомеи обыкновенной, крахмала сладкого картофеля, картофельного крахмала, пшеничного крахмала, крахмала водяного каштана, крахмала лотоса орехоносного и кукурузного крахмала, предпочтительно кукурузного крахмала и/или картофельного крахмала;

предпочтительно неорганическая соль на стадии (3) представляет собой одно или более веществ, выбранных из группы, состоящей из хлорида натрия, бромида натрия, сульфата натрия, сульфита натрия, карбоната натрия, бикарбоната натрия, нитрата натрия, фосфата натрия, гидрофосфата натрия, силиката натрия, хлорида калия, бромида калия, сульфата калия, сульфита калия, карбоната калия, бикарбоната калия, нитрата калия, фосфата калия, гидрофосфата калия, силиката калия, хлорида аммония, бромида аммония, нитрата аммония, хлорида кальция, бромида кальция, хлорида магния, бромида магния, сульфата магния и нитрата магния.

9. Способ по любому из пп.6-8, в котором солубилизатор добавляют на стадии (1) для смешивания при температуре от 20 до 80°C, предпочтительно от 30 до 60°C, и массовое отношение крахмала к солубилизатору составляет 1-20:10-50, предпочтительно 5-15:20-40;

предпочтительно солубилизатор является одним или более веществ из триметаноламина, триэтанолamina, трипропаноламина и N,N-бисдиэтанолamina.

10. Способ по любому из пп.6-9, в котором время реакции на стадии (1) составляет 0,5-4 ч, предпочтительно 1-3 ч; температура реакции составляет 20-80°C и предпочтительно 30-60°C.

11. Способ по любому из пп.6-10, в котором цвиттерионное поверхностно-активное вещество представляет собой одно или более веществ из соли диметилдодецилсульфопропиламмония, соли диметилгексадецилсульфоэтиламмония, соли диметилоктадецилсульфобутиламмония, соли диметил-(3-гидроксидодецил)сульфопропиламмония, соли диметил-(6-аминотетрадецил)сульфоэтиламмония.

12. Способ по любому из пп.6-11, в котором, относительно 100 мас.ч. воды, доля первого сшивающего агента на стадии (1) составляет 0,005-0,6 частей, предпочтительно 0,04-0,3 частей, и доля второго сшивающего агента на стадии (3) составляет 0,1-14 частей, предпочтительно 1-7,5 частей.

13. Способ по любому из пп.6-12, в котором солубилизатором является триэтаноламин, и количества воды, крахмала, триэтанолamina, эпоксихлорпропана, цвиттерионного поверхностно-активного вещества и раствора неорганической соли составляют, в мас.ч.: 100 частей воды, 1-20 частей крахмала, 10-50 частей триэтанолamina, 0,105-14,6 частей эпоксихлорпропана, 0,05-10 частей цвиттерионного поверхностно-активного вещества и 0,5-200 частей раствора неорганической соли, при этом количество растворенной неорганической соли составляет 0,025-50 частей; предпочтительно 100 частей воды, 5-15 частей крахмала, 20-40 частей триэтанолamina, 1,04-7,8 частей эпоксихлорпропана, 1-6 частей цвиттерионного поверхностно-активного вещества и 50-150 частей раствора неорганической соли, при этом количество растворенной неорганической соли составляет 0,5-30 частей.

14. Способ по любому из пп.7-12, в котором солубилизатором является триэтаноламин, и количества воды, крахмала, триэтанолamina, эпоксихлорпропана, цвиттерионного поверхностно-активного вещества, мономера, инициатора и раствора неорганической соли составляют, в мас.ч.: 100 частей воды, 1-20 частей крахмала, 10-50 частей триэтанолamina, 0,105-14,6 частей эпоксихлорпропана, 0,05-10 частей

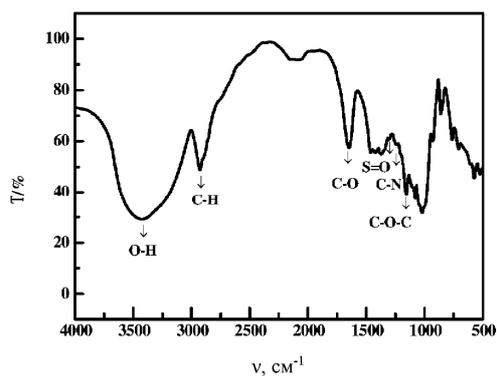
цвиттерионного поверхностно-активного вещества, 0,1-20 частей полимеризуемого мономера, 0,001-0,2 части инициатора и 0,5-200 частей раствора неорганической соли, при этом количество растворенной неорганической соли составляет 0,025-50 частей;

более предпочтительно 100 частей воды, 5-15 частей крахмала, 20-40 частей триэтаноламина, 1,04-7,8 частей эпоксихлорпропана, 1-6 частей цвиттерионного поверхностно-активного вещества, 5-15 частей мономера, 0,02-0,105 части инициатора и 50-150 частей раствора неорганической соли, при этом количество растворенной неорганической соли составляет 0,5-30 частей.

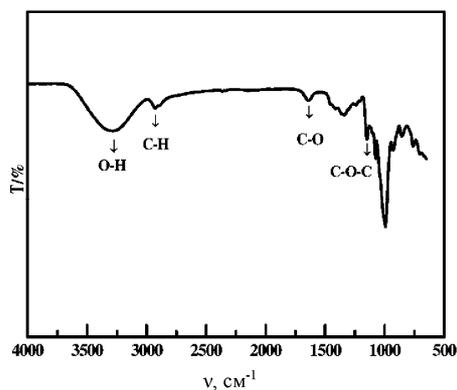
15. Применение продукта с крахмалсодержащими микросферами по любому из пп.1-5 и/или продукта с крахмалсодержащими микросферами, полученного способом по любому из пп.6-14, во временном блокирующем агенте для защиты нефтегазового пласта.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

