

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(10) Номер международной публикации
WO 2016/182469 A1

(43) Дата международной публикации
17 ноября 2016 (17.11.2016)

WIPO | РСТ

- (51) Международная патентная классификация:
E21B 43/26 (2006.01) *C09K 8/80* (2006.01)
C09K 8/62 (2006.01)
- (21) Номер международной заявки: PCT/RU2015/000294
- (22) Дата международной подачи:
08 мая 2015 (08.05.2015)
- (25) Язык подачи: Русский
- (26) Язык публикации: Русский
- (71) Заявитель (только для US): ШЛЮМБЕРЖЕ
ТЕХНОЛОДЖИ КОРПОРЕЙШН (SCHLUMBERGER TECHNOLOGY CORPORATION) [US/US]; 300
Шлюмберже Драв, Шугарленд, Техас, 77478, Sugar
Land (US).
- (71) Заявитель (только для CA): ШЛЮМБЕРЖЕ
КАНАДА ЛИМИТЕД (SCHLUMBERGER CANADA
LIMITED) [CA/CA]; 125 - 9 Авеню С.Е., Алберта,
Калгари, T2G 0P6, Calgary, Alberta (CA).
- (71) Заявитель (только для FR): СЕРВИСЕС
ПЕТРОЛИЕРС ШЛЮМБЕРЖЕ (SERVICES PET-
ROLIERS SCHLUMBERGER) [FR/FR]; Сент
Доминик, 42, Париж, 75007, Paris (FR).
- (71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме CA,
FR, US): ШЛЮМБЕРЖЕ ТЕХНОЛОДЖИ Б.В.
(SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.) [NL/NL];
Паркштраат 83-89, Гаага, 2514JG, Hague (NL).
- (72) Изобретатели: ХУДОРОЖКОВА, Александра
Михайловна (KHUDORZHKOVA, Alexandra
Mikhailovna); ул. Серебряное озеро, 8-31, Каинская
Заимка, Новосибирская область, 630055, Kainskaya
Zaimka (RU). ИНОЗЕМЦЕВА, Елизавета Андреевна
(INOZEMTSEVA, Elizaveta Andreevna); ул.
Балтийская, 31, кв.36, Новосибирск, 630058, Novos-
ibirsk (RU). ИВАНОВ, Максим Григорьевич (IVAN-

OV, Maxim Grigorievich); ул. Рубиновая, 4, кв.31,
Новосибирск, 630055, Novosibirsk (RU). СТАРКОВ,
Илья Андреевич (STARKOV, Ilya Andreevich); ул.
Шатурская, 6, кв.53, Новосибирск, 630055, Novosibirsk
(RU). МЕДВЕДЕВ, Анатолий Владимирович (MED-
VEDEV, Anatoly Vladimirovich); ул. Литовский
бульвар, 46, стр.1, кв. 209, Москва, 117588, Moscow
(RU).

(74) Агент: МАРКОВА, Ирина Ивановна (MARKOVA,
Irina Ivanovna); "ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ
ШЛЮМБЕРЖЕ" ул. Зелёная Горка, 1/10, Новосибирск,
630060, Novosibirsk (RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

— с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

(54) Title: TRACEABLE PROPPANT, METHOD OF PRODUCING A TRACEABLE PROPPANT AND METHOD OF USING
SAME

(54) Название изобретения : ПРОППАНТ-МАРКЕР, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОППАНТА-МАРКЕРА И СПОСОБ ЕГО
ПРИМЕНЕНИЯ

(57) Abstract: The invention relates to the oil and gas industry. Proposed is a traceable proppant with a bi-metal coating,
said traceable proppant containing a ceramic base and a first metal layer and a second metal layer which are applied to
the ceramic base, wherein the second metal layer has magnetic properties. The invention also relates to a method of pro-
ducing such a traceable proppant and to a method of using same when hydraulically fracturing a subterranean formation.
The invention makes it possible to produce a traceable proppant having high electrical conductivity and magnetic per-
meability characteristics which differ significantly from the characteristics of typical underground rock.

(57) Реферат: Изобретение относится к нефтегазовой промышленности. Предложен проппант-маркер с
биметаллическим покрытием, содержащий керамическую основу, первый металлический слой и второй
металлический слой, нанесенные на упомянутую керамическую основу, при этом второй металлический слой
обладает магнитными свойствами. Изобретение также относится к способу получения такого проппанта-
маркера и способу его применения при проведении гидравлического разрыва подземного пласта. Изобретение
позволяет получить проппант-маркер с высокими свойствами электрической проводимости и магнитной
проницаемости, значительно отличающимися от свойств типичной подземной породы.



WO 2016/182469 A1

ПРОППАНТ-МАРКЕР, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОППАНТА-МАРКЕРА И СПОСОБ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

5 ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится в целом к нефтегазовой промышленности, в частности, к проппанту-маркеру, способу получения проппанта-маркера и способу его применения при проведении гидравлического разрыва подземного пласта.

10

Предшествующий уровень техники

Гидроразрыв пласта (ГРП) является операцией по созданию каналов с высокой проницаемостью в породе путем закачки в пласт жидкости-носителя, несущей частицы проппанта (т.е. расклинивающего агента). Частицы проппанта в трещине образуют канал с высокой гидравлической проводимостью (проппантную упаковку), которая не позволяет сомкнуться стенкам образованной трещины гидроразрыва. Организация операции ГРП направлена на оптимизацию размещения проппанта в трещине. В частности, целесообразно, чтобы проппант оставался внутри продуктивной зоны. Однако трещина ГРП может распространяться за пределы продуктивной зоны. Оптимизация операции ГРП возможна при прямой коррекции графика закачки проппанта согласно реальному размещению проппанта в трещине, образованной в пласте с данной литологией. Таким образом, необходимо знание о реальном размещении проппанта в трещине. Существуют подходы к определению геометрии трещины ГРП, такие как микросейсмические измерения или активная межскважинная сейсмическая разведка. При этом отсутствуют подходящие устройства и способы для прямого измерения геометрии размещенного в трещине проппанта.

Один из способов определения положения проппантов состоит в подземном скважинном электромагнитном зондировании, который включает размещение источника электромагнитного излучения и антенн, размещаемых в одной скважине

30

или в соседних скважинах (как подробно описано в заявке на патент США № US 2014/0190686 A1 от 10.07.2014 г.). В этой заявке описано создание упаковки из проводящего проппанта, содержащего сферические частицы с практически равномерным покрытием из электропроводного материала с толщиной не менее
5 500 нм, причем электропроводный материал содержит металл, выбранный из группы, состоящей из алюминия, меди и никеля (см. п.п. 1 и 2 формулы). Однако в данной заявке упоминается сложный и дорогой способ нанесения проводящего покрытия с помощью радиочастотного магнетронного распыления в вакуумной камере или осаждение проводящего полимера, такого как PEDOT/аминосилан (см.
10 примеры).

Также известны размещаемые в трещине ГРП проппанты-маркеры, которые имеют керамическую основу и содержат радиоактивные долгоживущие изотопы в составе керамической матрицы. С помощью детекторов гамма-излучения можно подтвердить факт доставки проппанта-маркера в заданную трещину. Однако
15 недостаток таких проппантов-маркеров и способа их детектирования в трещине состоит в необходимости работы с высокоактивными источниками радиации и в низкой разрешающей способности (в частности, из каротажных измерений определяется только высота трещины).

Химическая металлизация («electroless plating», т.е. «осаждение методом химического восстановления») керамической поверхности известна и применяется
20 в промышленности. Так, например, в патенте США № US 6586047 B2 от 01.07.2003 г. описан процесс химической металлизации взвешенных в растворе частиц, который заключается в том, что раствор для нанесения покрытия без восстановителя и частицы объединяют в специальном сосуде при перемешивании.
25 Если необходимо (частицы не содержат активатора), то в сосуд добавляют активирующие агенты. После добавления восстановителя происходит процесс осаждения металла на частицы. В частности, в этом патенте описаны методы нанесения медного покрытия. В примере демонстрируется сложный 12-этапный метод, но его начальные этапы требуют использования дорогостоящего активатора
30 из металла платиновой группы, например, палладия.

Таким образом, можно отметить, что пока не существует эффективных предложений по электропроводящему проппанту-маркеру.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ СУЩНОСТИ

- 5 Вместе с тем, потребностью при детектировании проппанта-маркера в трещине ГРП могло бы стать создание проппанта-маркера, который обладал бы и электрической проводимостью, и магнитной проницаемостью, причем обе на более высоких уровнях, чем у обычного керамического проппанта или окружающей породы.
- 10 Таким образом, в соответствии с одним аспектом предложен проппант-маркер с биметаллическим покрытием. Этот проппант-маркер содержит керамическую основу, первый металлический слой и второй металлический слой. Первый и второй металлические слои нанесены на упомянутую керамическую основу. При этом второй металлический слой обладает магнитными свойствами.
- 15 В соответствии с другим аспектом предложен способ получения проппанта-маркера с биметаллическим покрытием. Предложенный способ содержит:
- (a) подготовку поверхности керамических частиц проппанта, включающую их обработку кислым водным раствором, содержащим ионы олова (Sn);
 - (b) активацию поверхности керамических частиц проппанта, включающую их обработку водным раствором, содержащим ионы серебра (Ag) и не содержащим металла платиновой группы; и
 - (c) металлизацию активированной поверхности керамических частиц проппанта методом химического восстановления с получением биметаллического покрытия.
- 25 Получаемое биметаллическое покрытие содержит первый металлический слой и второй металлический слой, нанесенные на упомянутые керамические частицы, при этом второй металлический слой обладает магнитными свойствами.
- В соответствии с еще одним аспектом предложен способ применения проппанта-маркера с биметаллическим покрытием по изобретению или проппанта-маркера, полученного способом по изобретению. Этот способ применения
- 30

включает в себя приготовление суспензии упомянутого проппанта-маркера в жидкости-носителе и закачку упомянутой суспензии в скважину при проведении гидроразрыва пласта (ГРП).

5 КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Данное изобретение будет описано со ссылкой на следующие чертежи:

Фиг.1 иллюстрирует схематичное изображение экспериментальной измерительной установки с полимерной ячейкой для предварительного тестирования электрической проводимости проппантной упаковки;

10 Фиг.2 представляет собой фотографии, демонстрирующие исходный внешний вид проппанта CarboPROP® (a), проппанта с серебряным покрытием после промывки (b) и сушки (c).

Фиг.3 представляет собой фотографии, демонстрирующие внешний вид полученного проппанта с покрытием Ag:Ni-P (a) после сушки (b) и отжига (c).

15

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Некоторые варианты воплощения данного изобретения будут далее описаны более подробно.

20 Согласно изобретению предложен проппант-маркер с биметаллическим покрытием, содержащий керамическую основу, первый металлический слой и второй металлический слой, нанесенные на упомянутую керамическую основу, при этом второй металлический слой обладает магнитными свойствами.

25 Относительная магнитная проницаемость проппанта-маркера в насыпном состоянии может составлять не менее 1,5, в частности, не менее 2, например, в интервале от 1,5 до 100 или от 5 до 60.

Удельная электрическая проводимость проппанта-маркера в насыпном состоянии может составлять не менее 100 См/м и достигать $5-6 \times 10^7$ См/см (т.е. удельной проводимости металлических серебра и меди).

30 Первый металлический слой проппанта-маркера может содержать металл или сплав, выбранный из группы, состоящей из серебра, меди и сплавов на основе

серебра и меди. В частности, первый металлический слой может быть выполнен из меди или сплава на основе меди.

Второй металлический слой проппанта-маркера может содержать металл или сплав, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта и сплавов на основе никеля или кобальта. В частности, второй металлический слой может быть выполнен из никеля или сплава на основе никеля. В одном варианте реализации второй металлический слой может быть выполнен из сплава на основе никеля, легированного фосфором. Содержание фосфора в сплаве на основе никеля может составлять 12 мас.% или менее, в частности, от 0,01 до 12 мас.%, конкретнее, от 0,1 до 10 мас.%, например, от 1 до 8 мас.%.
10

Проппant-маркер может дополнительно содержать защитное покрытие из водорастворимого полимера.

Согласно изобретению предложен также способ получения проппанта-маркера с биметаллическим покрытием, который содержит следующие этапы:

15 (а) подготовку поверхности керамических частиц проппанта, включающую их обработку кислым водным раствором, содержащим ионы олова (Sn);

(b) активацию поверхности керамических частиц проппанта, включающую их обработку водным раствором, содержащим ионы серебра (Ag) и не содержащим металла платиновой группы; и

20 (с) металлизацию активированной поверхности керамических частиц проппанта методом химического восстановления с получением биметаллического покрытия, содержащего первый металлический слой и второй металлический слой, нанесенные на упомянутые керамические частицы, при этом второй металлический слой обладает магнитными свойствами.

25 Способ получения может дополнительно включать после металлизации отжиг проппанта-маркера при температуре от 200 до 600°C, в частности, от 250 до 500°C, например, от 260 до 300°C. Такой отжиг может быть осуществлен либо в инертной атмосфере (например, N₂, Ar и т.п.), либо на воздухе.

Способ получения может дополнительно включать после металлизации нанесение защитного покрытия из водорастворимого полимера, такого как,
30

например, поливиниловый спирт (ПВС), коллаген (для низких температур), полиалкиленоксид, полимолочная кислота, поливинилацетат (ПВА) и ПВА-ПВС.

Согласно изобретению также предложен способ применения проппанта-маркера с биметаллическим покрытием, предложенного по изобретению или
5 полученного способом по изобретению, включающий приготовление суспензии упомянутого проппанта-маркера в жидкости-носителе и закачку упомянутой суспензии в скважину при проведении гидроразрыва пласта (ГРП).

В способе применения упомянутая суспензия может закачиваться в по меньшей мере одну трещину, полученную в результате проведения ГРП, а затем
10 может проводиться закрытие упомянутой по меньшей мере одной трещины с образованием проницаемой проппантной упаковки.

Способ применения может также включать электромагнитный каротаж скважины до и после размещения проппанта-маркера в скважине. Способ применения может также включать электромагнитный каротаж, который
15 осуществляют возле зоны размещения проппанта-маркера в пласте. Способ применения может также включать измерение электрической проводимости и магнитной проницаемости породы в пласте в зоне проппантной упаковки.

Следует отметить, что, хотя в настоящем документе не указаны используемые для гидроразрыва конкретные жидкости-носители, проппанты
20 (расклинивающие агенты) или способы их приготовления, доставки, закачивания в скважину и т.п., любые из них могут быть применены в данном изобретении.

Следует также отметить, что применение проппанта-маркера по изобретению не ограничивается лишь гидроразрывом пласта, и данное изобретение может найти другие конкретные применения, где могут быть использованы
25 указанные свойства такого проппанта.

Требования, которые предъявляют к обычным проппантам, просты, поскольку проппант выполняет роль крупнозернистой (размер частиц до нескольких миллиметров) прочной породы, которую закачивают вместе с жидкостью-носителем в образованную при ГРП трещину. Желательно, чтобы
30 проппант имел умеренный удельный вес (2-4 г/см³), поскольку он

транспортируется в скважину в виде дисперсии частиц в жидкости-носителе, и при большом удельном весе будет оседать в скважине, мало попадая в трещины ГРП. Также желательно, чтобы проппант был прочным, чтобы выдерживать нагрузку порядка 30 МПа после смыкания стенок трещины ГРП. Желательна также округлая
5 форма частиц проппанта, что обеспечивает высокую пористость проппантной упаковки и ее гидродинамическую проводимость.

Проппант-маркер по изобретению (иными словами, детектируемый проппант или проппант со свойствами простого и быстрого обнаружения) сохраняет указанные выше характеристики (прочность, удельный вес, округлая
10 форма), но при этом приобретает еще и новые характеристики, которые можно легко измерить существующими скважинными инструментами.

Закачивание в трещину частиц проппанта-маркера с электропроводящим покрытием позволяет получить картину распределения проводимости в трещине уже на расстоянии нескольких метров. При этом глубинность электромагнитного
15 (ЭМ) зондирования зависит от расстояния между излучающей антенной и приемными антеннами, от частоты сигнала и проводимости проппантной упаковки из проппанта-маркера.

Вместе с тем, наличие у проппанта-маркера по изобретению таких свойств, как высокие электрическая проводимость и магнитная проницаемость, позволяет
20 повысить чувствительность и точность способа электромагнитного зондирования проппантной упаковки и расширить список электромагнитных каротажных приборов, с помощью которых можно определить положение и ориентацию трещины, заполненную проппантом-маркером. При этом возможно определение не только изменения амплитуды электромагнитного сигнала, прошедшего через такой
25 проводящий проппант-маркер, но и изменение фазы прошедшего сигнала. Дополнительная информация по инструментам ЭМ-каротажа доступна в публикации «Resistivity Behind Casing», Oilfield Review, Vol. 13, Issue 1, 2001.

Сам способ построения интерпретации электромагнитного сигнала, прошедшего через упаковку из проводящего проппанта-маркера, не входит в рамки
30 описания данного изобретения. Обычно это включает решение обратной задачи по

электрической проводимости породы вокруг ствола скважины, имеющей аномалии в проводимости.

Таким образом, проппант-маркер по изобретению может обладать следующими свойствами. Проппант может быть сферичным (или иной заданной
5 формы), прочным (не ниже чем у керамического проппанта, а именно 30 МПа или более), иметь умеренный удельный вес (такой как 2-4 г/см³ или даже менее), а также обладать «аномальными» свойствами, которые выделяют проппант-маркер по сравнению с «обычным» (непроводящим или немагнитным) проппантом:
10 высокой электрической проводимостью и высокой магнитной проницаемостью, отличающейся от магнитной проницаемости окружающей среды (породы пласта).

Соответственно, способ получения такого проппанта-маркера может позволить получить ряд возможностей: проппант и его покрытие не содержат
редких или дорогих материалов, что имеет большое значение при практической реализации, поскольку в скважину закачивают тонны проппанта; способ получения
15 проппанта осуществляется при умеренных температурах и не требует применения токсичных материалов.

Далее будут описаны проппант-маркер с электропроводящим и магнитным покрытием, а также способ его получения на основе керамического проппанта с помощью химической металлизации (автокаталитического осаждения металла).

20 Именно способ химической металлизации керамического проппанта металлами или сплавами позволяет просто и быстро создать на его непроводящей инертной поверхности требуемое биметаллическое покрытие, осадив достаточное количество двух-трех металлов или их сплавов. В частности, нанесенное на керамические частицы проппанта покрытие из сплава, содержащего никель и/или
25 кобальт, придает проппанту-маркеру не только электропроводящие, но и магнитные свойства.

Химическая (негальваническая) металлизация широко используется, например, в микроэлектронике при изготовлении плат. Химическая металлизация — это автокаталитический метод химического восстановления ионов металла из
30 раствора, при котором нанесение пленки может осуществляться через окисление

присутствующего в растворе химического реагента (то есть восстановителя), что создает внутренние токи.

В одном из вариантов воплощения изобретения предусмотрен проппант-маркер, содержащий керамическую основу (керамические частицы проппанта),
5 покрытую первым металлическим слоем серебра, меди или сплавов на их основе, а затем дополнительно покрытую вторым металлическим слоем никеля, кобальта или сплавов на основе никеля или кобальта, в частности, легированного фосфором сплава на основе никеля, но также возможно нанесение покрытия и из других металлов и их сплавов.

10 Согласно изобретению, способ получения проппанта-маркера включает следующие технологические процессы: подготовку и активацию поверхности проппанта, нанесение металлического покрытия на поверхность проппанта с помощью химической металлизации, затем промывание и сушку покрытого проппанта, а также необязательный обжиг покрытого проппанта. Эти процессы
15 подробнее представлены в нижеприведенных примерах.

При получении проппанта-маркера с проводящим покрытием использовали экспериментальную установку, которая включает в себя термостат, верхнеприводную мешалку и реактор, в который помещают раствор для получения
20 покрытия и сам проппант. Установка позволяет проводить нагрев содержимого реактора и вращение смеси, что не дает частицам проппанта слипаться во время реакции. Давление в реакторе может быть снижено через отверстия в крышке сосуда. Для получения однородного и качественного металлического покрытия на частицах, скорость вращения реактора была выбрана близкой к 40 об/мин, хотя
25 можно использовать другие скорости вращения, такие как 5-100 об/мин. Но данное изобретение не ограничено использованием именно этой установки, а также не ограничено особенностями процесса перемешивания и повышения температуры (которые зависят от конкретных требований для конкретной реакции).

Измерение проводимости полученных частиц проппанта-маркера проводили двухэлектродным методом на экспериментальной измерительной установке,
30 схематично показанной на Фиг.1 и предназначенной для предварительного

тестирования электрической проводимости проппантной упаковки. Установка снабжена полимерной ячейкой 1 в форме цилиндра, которая закрыта с обоих концов двумя металлическими пластинами-электродами 2 и 3, выполненными, например, из меди (Cu), которые подсоединены к щупам (не показаны) мультиметра. Сопротивление щупов равнялось 0,7 Ом. Один электрод 2 (верхний на фигуре) соединен с поршнем 4, а второй электрод 3 (нижний на фигуре) неподвижен. В ячейку 1 засыпают исследуемый проппант 5. Электрическую проводимость засыпанного проппанта измеряют по следующей процедуре. Вначале к поршню прикладывают давление и сжимают проппант до заданного значения давления, а затем снимают данные с мультиметра.

Электрическое сопротивление рассчитывают по формуле:

$$\rho = R \frac{A}{l} = R \frac{A^2}{V},$$

где R – электрическое сопротивление, измеренное в омах, l – длина засыпанного проппанта в ячейке (см), A – площадь сечения ячейки (в данном случае 1,2 см²), V – объем проппанта в ячейке. Удельная электрическая проводимость вычисляется как $\sigma = 1/\rho$.

Процесс металлизации поверхности проппанта включает три основные стадии:

- предварительная подготовка поверхности частиц;
- активация поверхности частиц;
- осаждение металла на поверхность частиц.

Перед металлизацией необходимо подготовить поверхность проппанта (керамики) для получения однородного покрытия. Шаги предварительной подготовки проппанта могут включать в себя следующие:

- промывание проппанта в деионизованной воде;
- обезжиривание проппанта ацетоном;
- выдерживание проппанта в 20%-ом растворе NaOH;
- травление проппанта водным раствором серной кислоты с дихроматом калия ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$; соотношение 3/1/6);

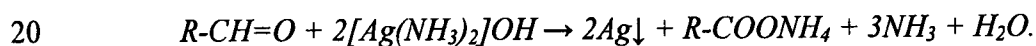
- промывка проппанта в 4%-ом растворе HCl;
- промывание проппанта в деионизованной воде и сушка его при 80°C.

Поскольку все обычные типы проппантов являются диэлектриками, необходимо провести каталитическую активацию для инициации осаждения металла. Существует несколько подходов для создания каталитического слоя на поверхности диэлектрика. Обычный подход предполагает применение хлоридов олова и палладия (SnCl₂ и PdCl₂). Простейшие модели подтверждают, что сенсibiliзирующий ион Sn²⁺ может восстановить активный металл Pd⁰ на поверхности из раствора катализатора PdCl₂. Однако, благодаря высокой каталитической активности серебра на поверхности подложки, в данном случае нет необходимости проводить активацию поверхности; достаточно провести обработку кислым раствором SnCl₂ для получения однородного и сплошного покрытия.

Эта процедура активации может включать два этапа:

- активация проппанта в растворе такого состава: SnCl₂ 30 г/л + HCl 40 г/л;
- промывка проппанта в горячей деионизованной воде при pH = 9 для улучшения гидролиза.

Осуществляется реакция восстановления Ag из водоаммиачного раствора окиси серебра. Создание покрытия основано на реакции «серебряного зеркала»:



В аммиачном растворе окись серебра растворяется с образованием растворимых комплексов. Добавка глюкозы (то есть ангидрид) к этому комплексному соединению инициирует реакцию восстановления и осаждение металлического серебра.

25

ПРИМЕРЫ

ПРИМЕР 1. Получение покрытого серебром проппанта

Выполняли следующую процедуру:

- поместили 0,75 г нитрата серебра и 0,87 г гидроокиси натрия в отдельные сосуды и добавили по 100 мл деионизованной воды до полного растворения;
- смешали раствор нитрата серебра и гидроокиси натрия в реакторе: в
5 итоге выпадал черный осадок окиси серебра;
- добавили 4 мл аммиака и 700 мл деионизованной воды до полного растворения выпавшего осадка;
- в отдельном сосуде растворили 1,44 г глюкозы в 100 мл деионизованной воды;
- 10 • в реактор добавили 100 г проппанта CarboPROP® от компании CARBO Ceramics® (его поверхность была подготовлена и активирована в растворе SnCl_2);
- установили температуру водяной бани на уровне 15 °C;
- осторожно и постепенно ввели раствор глюкозы в реактор и
15 обеспечили вращение реактора при 40 об/мин;
- серебро осаждается на поверхности проппанта в течении 1-15 минут;
- слили жидкость из реактора и отделили проппант на сите;
- промыли проппант водой на сите;
- просушили проппант в печи при 100 °C;
- 20 • в результате получили проппант с серебряным покрытием.

На Фиг.2 показан внешний вид исходного проппанта CarboPROP® (a), проппант с серебряным покрытием после промывки (b) и сушки (c).

Толщина серебряного покрытия составляет приблизительно 0,2 мкм. Результаты по электрической проводимости такого проппанта приведены в таблице

- 25 1. Воспроизводимые и высокие уровни проводимости засыпки проппанта свидетельствуют о высоком качестве покрытия.

ПРИМЕР 2. Получение проппанта с никель-фосфорным покрытием поверх серебряного покрытия

Во втором примере был осуществлен способ химической металлизации для

получения никель-фосфорного покрытия на уже покрытом серебром проппанте. Теория такого типа металлизации отличается от первого примера (покрытие из серебра).

При нанесении никелевого покрытия на подложку, в качестве
5 восстановителя использовали гипофосфит натрия ($\text{Na}(\text{PH}_2\text{O}_2)$). В этом случае осаждается не чистый металл, а слой сплава никель-фосфор. Помимо этого, этот вид покрытия представляет собой прочное и твердое покрытие и повышенно устойчивое к коррозии. С другой стороны, такому покрытию свойственна слегка пониженная проводимость по сравнению с чистым никелем: $\sigma(\text{Ni}) \sim 11 \times 10^6 \text{ См/м}$
10 (Сименс на метр); а $\sigma(\text{Ni-P}) \sim 1 \times 10^6 \text{ См/м}$.

Механизм восстановления ионов металла с помощью гипофосфита включает две реакции: ионы гипофосфита окисляются каталитически и при этом на каталитической поверхности происходит восстановление ионов никеля. Часть восстановленного водорода абсорбируется на каталитической поверхности, и это –
15 анодная реакция. После этого ион никеля восстанавливается абсорбированным активным водородом (катодная реакция). Часть водорода восстанавливает небольшое количество гипофосфита в водном растворе до гидроксильного иона и фосфора, который включается в состав покрытия.

При восстановлении ионов никеля на поверхности проппанта (без
20 применения дорогостоящих солей платиновых металлов) реакция нанесения покрытия идет медленно и нестабильно. Чтобы преодолеть эту трудность, был выбран новый способ металлизации, который включает нанесение тонкого слоя серебра в качестве каталитического слоя, а затем нанесение второго слоя металла, выбранного из группы никеля, кобальта, хрома и иных металлов, используемых
25 для гальванических покрытий.

Для получения биметаллического покрытия на керамическом проппанте использовали измененный подход, основанный на каталитических свойствах серебра:

- сенсбилизация керамического проппанта в растворе такого состава:
30 SnCl_2 30 г/л + HCl 40 г/л;

- промывание проппанта в горячей деионизованной воде при $\text{pH} = 9$ для улучшения гидролиза с образованием гидроксида олова;
- нанесение каталитического слоя Ag с толщиной приблизительно 0,05 мкм (как описано в примере 1, но с другими концентрациями);

5 • нанесение слоя сплава Ni-P поверх слоя Ag.

В итоге получали проппант с двойным металлическим покрытием: слой Ag (толщиной 0,05-0,1 мкм) и слой сплава Ni-P (толщиной 1-10 мкм).

Исходные материалы были следующими:

- проппант марки CarboPROP® 12/18 с покрытием серебром по
- 10 примеру 1, 100 г;
- сульфат никеля, 25 г;
 - гипофосфит натрия, 25 г;
 - уксусная кислота, ~10 мл ($\text{pH} \sim 4,3$);
 - ацетат натрия, 15 г;
- 15 • тиомочевина, 0,01 г;
- вода, 1 л.

Процесс нанесения второго металлического слоя поверх покрытия из серебра был следующим:

- растворили ацетат натрия в нагретой до 60 °C деионизованной воде в
- 20 реакторе;
- добавили и растворили сульфат никеля;
 - добавили уксусную кислоту, нейтрализованную до $\text{pH} \sim 4,3-4,5$;
 - нагрели реактор до 85 °C и добавили тиомочевину;
 - ввели в реактор металлизированный серебром проппант
- 25 CarboPROP®:Ag;
- добавили гипофосфит натрия;
 - ждали осаждения смеси Ni-P на поверхности проппанта в течении приблизительно 3 часа;
 - слили жидкость из реактора и отделили проппант на сите;

- промыли проппант на сите несколько раз водой;
- высушили проппант с биметаллическим покрытием в печи при 100 °C;
- провели отжиг проппанта с биметаллическим покрытием при 270 °C в течении 10 часов;
- в результате получили проппант с биметаллическим покрытием Ag:Ni-P.

На Фиг.3 полученный проппант показан после нанесения биметаллического покрытия Ag:Ni-P (а), после сушки (b) и после отжига (с).

Полученное на проппанте биметаллическое покрытие Ag:Ni-P обладало суммарной толщиной примерно 2,1 мкм. Измеренная вышеописанным двухэлектродным методом удельная электрическая проводимость засыпки такого проппанта с биметаллическим покрытием показана в таблице 1.

Также было установлено, что полученный проппант с биметаллическим покрытием обладал следующими свойствами:

1. абсолютной магнитной проницаемостью $\sim 1,25 \times 10^{-6}$ Гн/м (в зависимости от различных параметров относительная магнитная проницаемость варьировалась в пределах 10-60), что позволяет расширить методы детектирования одновременно проводящего и магнитного проппанта в трещине;
2. биметаллическое покрытие было однородным и сплошным, с хорошей адгезией к поверхности керамической основы проппанта.

Кроме того, такая двухслойная металлизация по сравнению со стандартными керамическими частицами проппанта повышает механическую прочность (что подтвердили испытания полученного проппанта-маркера на разрушение при нагрузке в тестовой ячейке).

ПРИМЕР 3. Проппант с биметаллическим серебро/никель-фосфорным покрытием – магнитные свойства

Проппант с биметаллическим покрытием (тонкий слой серебра и поверх него никель-фосфорное покрытие), полученный в примере 2, высушивали и нагревали до температуры 400-500 °C без доступа кислорода. При содержании

фосфора во втором, внешнем металлическом слое частицы проппанта демонстрируют магнитные свойства. Шарики-частицы слипаются при контакте.

Измерение относительной магнитной проницаемости проппанта с толщиной внешнего никель-фосфорного слоя на уровне 1-2 мкм показало повышенную магнитную проницаемость при плотной засыпки частиц. Относительная магнитная проницаемость проппанта-маркера с биметаллическим покрытием составляла 1,5–2,5 в зависимости от толщины второго покрытия. Электрическая проводимость металлизированного проппанта показана в таблице 1.

ПРИМЕР 4. Получение проппанта с медным покрытием

В данном примере была реализована процедура химической металлизации проппанта слоем меди. Химический механизм восстановления металла из соли меди близок к описанному во втором примере (для никеля).

Подготовку поверхности и активацию поверхности серебром проводили как во втором примере. Металлизацию осуществляли в растворах винной кислоты, лимонной кислоты, глицерина и трилона-Б, или с другими добавками, препятствующими выпадению меди в осадок в самом растворе. В качестве восстановителя применяли формалин или иной формальдегидный раствор. В результате получили проппант с медным покрытием (с небольшой долей Ni для повышения коррозионной стойкости).

Использованные материалы были следующими:

- проппант CarboPROP® 12/18 от компании CARBO Ceramics® (поверхность частиц активирована серебром по примеру 1), 200 г;
- сульфат меди, 35 г;
- гексагидрат хлорида никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,5 г;
- гидроокись калия, 70 г;
- Трилон Б, 25 г;
- Карбонат натрия, 25 г;
- формалин, 20 г;
- вода, 1 литр.

Процесс нанесения покрытия включал следующие этапы:

- растворили гидроокись калия в воде в реакторе;
- добавили Трилон Б;
- добавили карбонат натрия (pH ~12,5);
- 5 • в отдельном сосуде растворили сульфат меди и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- добавили второй раствор по капле в первый раствор;
- добавили металлизированный серебром проппант CarboPROP®:Ag в реактор;
- добавили формалин в реактор;
- 10 • слой меди осаждается на поверхности проппанта в течении нескольких часов;
- слили жидкость из реактора и отделили проппант на сите;
- промыли проппант на сите водой несколько раз;
- высушили проппант при 100 °C;
- 15 • провели отжиг проппанта при 200 °C в течении 10 часов;
- в результате получили проппант с покрытием из Ag+Cu.

Толщина металлического слоя Ag+Cu была приблизительно 2 мкм. Проводимость такого металлизированного проппанта показана в таблице 1. Металлизированный проппант по сравнению со стандартным керамическим проппантом обладал большей механической прочностью.

Способ нанесения биметаллического покрытия на керамический проппант обеспечивает ускорение реакции осаждения слоя металла (без тонкого слоя серебра металлизация идет медленно), однородность биметаллического покрытия и отсутствие дорогих катализаторов, что желательно при крупномасштабном производстве.

Таблица 1. Удельная электрическая проводимость проппантов с металлическим покрытием.

Металлическое покрытие	Температура отжига, °C	Толщина покрытия, мкм	Проводимость σ , См/м
------------------------	------------------------	-----------------------	------------------------------

Ag	100	0,05	200
Ag	100	0,2	1000
Ag:Ni-P	270	2,1	2000
Ag:Ni-P	500	2,1	4000
Ag:Cu	200	1,5	6000

ПРИМЕР 5. Испытания проппанта с защитным покрытием

Проппant с биметаллическим покрытием по примеру 3 или 4 дополнительно покрывали защитным покрытием из водорастворимого полимера (поливинилового спирта с температурой растворения 70-80°C) по технологии, описанной в патенте US 7490667. Толщина защитного (непроводящего) покрытия составляла 6-15 мкм. Далее частицы получившегося композитного проппанта высушивали и плотно размещали в цилиндрической кювете со слабосоленым водным раствором. Установлено, что удельная проводимость такой проппантной упаковки мало отличается от проводимости межпорового соленого раствора.

При прокачке через кювету слабосолевого раствора с температурой 80-85°C большая часть защитного полимерного покрытия растворялась и электропроводность проппантной упаковки возрастала в 4-10 раз.

Применение такого временного защитного полимерного покрытия позволяет сравнивать картину распределения удельной проводимости в зоне ГРП для проводящей и непроводящей трещин при близкой геометрии трещин (ширина и протяженность трещин мало изменяется после растворения полимера).

ПРИМЕР 6. Применение проппанта с биметаллическим покрытием

Проппant-маркер по примеру 3 с насыпной плотностью, близкой к керамическому проппанту (песок), может быть доставлен с помощью жидкости-носителя в трещину ГРП.

В одном варианте заполняется большая часть трещины ГРП композитным проппантом с биметаллическим покрытием Ag:Ni-P.

Кроме того, для стабилизации дисперсии и удержания в ней песка в состав жидкости-носителя могут быть включены различные дополнительные твердые

и/или жидкие присадки (например, поверхностно-активные вещества, поверхностно-модифицирующие агенты, эмульгаторы, твердые частицы, и т.п.).

Полученные технические эффекты

5 При нанесении биметаллического покрытия на керамические частицы получены частицы проппанта-маркера (по примеру 3) со свойствами электрической проводимости и магнитной проницаемости, значительно отличающимися от свойств типичной подземной породы.

10 Контраст по этим двум характеристикам позволяет с использованием приборов электромагнитного и гальванического каротажа получить нужные характеристики трещины, заполненные магнитно-проводящим проппантом.

15 Проведение электромагнитного каротажа для случаев непроводящего проппанта (с защитной полимерной оболочкой) и проводящего проппанта (без оболочки) позволяет проверить правильность моделей для построения трехмерного (3D) распределения удельной проводимости в породе с трещиной, заполненной проппантом.

Термин "содержащий" используется здесь в охватывающем смысле, т.е. в смысле "включающий в себя" или "имеющий в своем составе". Термин не предназначен для использования в исключительном смысле ("состоящий из" или "выполненный из").

20 Предшествующее описание было приведено со ссылкой на различные варианты воплощения данного изобретения с помощью конкретных устройств, методов и материалов. При этом следует понимать, что в данном изобретении могут быть проделаны различные модификации и изменения без отклонения от сущности изобретения, которая выражена прилагаемой формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Проппант-маркер с биметаллическим покрытием, содержащий керамическую основу, первый металлический слой и второй металлический слой, нанесенные на упомянутую керамическую основу, при этом второй металлический
5 слой обладает магнитными свойствами.
2. Проппант-маркер по п. 1, при этом относительная магнитная проницаемость проппанта-маркера в насыпном состоянии составляет не менее 1,5, в частности, не менее 2.
3. Проппант-маркер по п. 1, при этом удельная электрическая проводимость
10 проппанта-маркера в насыпном состоянии составляет не менее 100 См/м.
4. Проппант-маркер по п. 1, при этом первый металлический слой содержит металл или сплав, выбранный из группы, состоящей из серебра, меди и сплавов на основе серебра и меди.
5. Проппант-маркер по п. 4, при этом первый металлический слой выполнен
15 из меди или сплава на основе меди.
6. Проппант-маркер по п. 1, при этом второй металлический слой содержит металл или сплав, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта и сплавов на основе никеля или кобальта.
7. Проппант-маркер по п. 6, при этом второй металлический слой выполнен
20 из никеля или сплава на основе никеля.
8. Проппант-маркер по п. 7, при этом второй металлический слой выполнен из сплава на основе никеля, легированного фосфором.
9. Проппант-маркер по п. 8, при этом содержание фосфора в сплаве на основе никеля составляет 12 мас.% или менее.
- 25 10. Проппант-маркер по п. 1, дополнительно содержащий защитное покрытие из водорастворимого полимера.
11. Способ получения проппанта-маркера с биметаллическим покрытием, содержащий:
- (а) подготовку поверхности керамических частиц проппанта, включающую
30 их обработку кислотным водным раствором, содержащим ионы олова (Sn);

(b) активацию поверхности керамических частиц проппанта, включающую их обработку водным раствором, содержащим ионы серебра (Ag) и не содержащим металла платиновой группы; и

5 (с) металлизацию активированной поверхности керамических частиц проппанта методом химического восстановления с получением биметаллического покрытия, содержащего первый металлический слой и второй металлический слой, нанесенные на упомянутые керамические частицы, при этом второй металлический слой обладает магнитными свойствами.

10 12. Способ по п. 11, при этом относительная магнитная проницаемость полученного проппанта-маркера в насыпном состоянии составляет не менее 1,5, в частности, не менее 2.

13. Способ по п. 11, при этом удельная электрическая проводимость полученного проппанта-маркера в насыпном состоянии составляет не менее 100 См/м.

15 14. Способ по п. 11, при этом первый металлический слой содержит металл или сплав, выбранный из группы, состоящей из серебра, меди и сплавов на основе серебра и меди.

15. Способ по п. 14, при этом первый металлический слой выполнен из меди или сплава на основе меди.

20 16. Способ по п. 11, при этом второй металлический слой содержит металл или сплав, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта и сплавов на основе никеля или кобальта.

17. Способ по п. 16, при этом второй металлический слой выполнен из никеля или сплава на основе никеля.

25 18. Способ по п. 17, при этом второй металлический слой выполнен из сплава на основе никеля, легированного фосфором.

19. Способ по п. 18, при этом содержание фосфора в сплаве на основе никеля составляет 12 мас.% или менее.

30 20. Способ по п. 11, при этом после (с) осуществляют отжиг проппанта-маркера при температуре от 200 до 600°C.

21. Способ по п. 20, при этом отжиг осуществляют в инертной атмосфере или на воздухе.

22. Способ по п. 11, при этом после (с) осуществляют нанесение защитного покрытия из водорастворимого полимера.

5 23. Способ применения проппанта-маркера с биметаллическим покрытием, выполненного по любому из пп. 1-10 или полученного способом по любому из пп. 11-22, включающий приготовление суспензии упомянутого проппанта-маркера в жидкости-носителе и закачку упомянутой суспензии в скважину при проведении гидроразрыва пласта (ГРП).

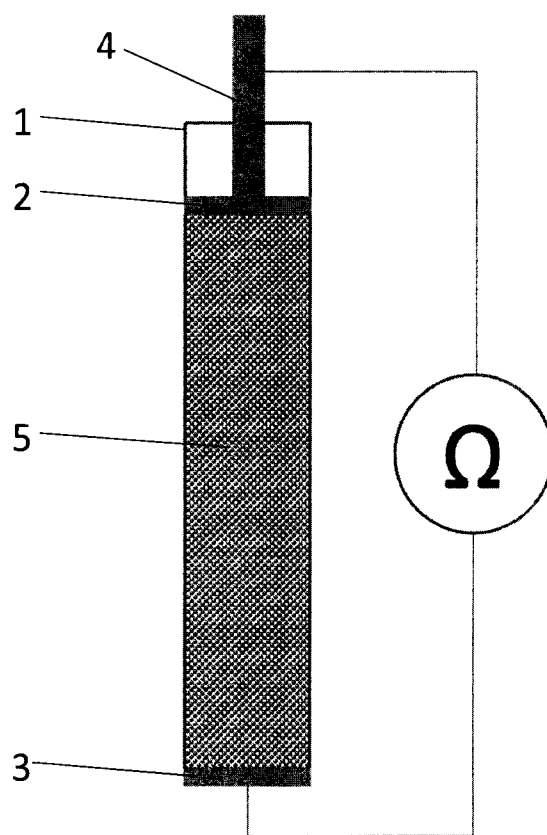
10 24. Способ по п. 23, в котором суспензию закачивают в по меньшей мере одну трещину, полученную в результате проведения ГРП, а затем проводят закрытие упомянутой по меньшей мере одной трещины с образованием проницаемой проппантной упаковки.

15 25. Способ по п. 23, в котором производят электромагнитный каротаж скважины до и после размещения проппанта-маркера в скважине.

26. Способ по п. 25, в котором электромагнитный каротаж производят возле зоны размещения проппанта-маркера в пласте.

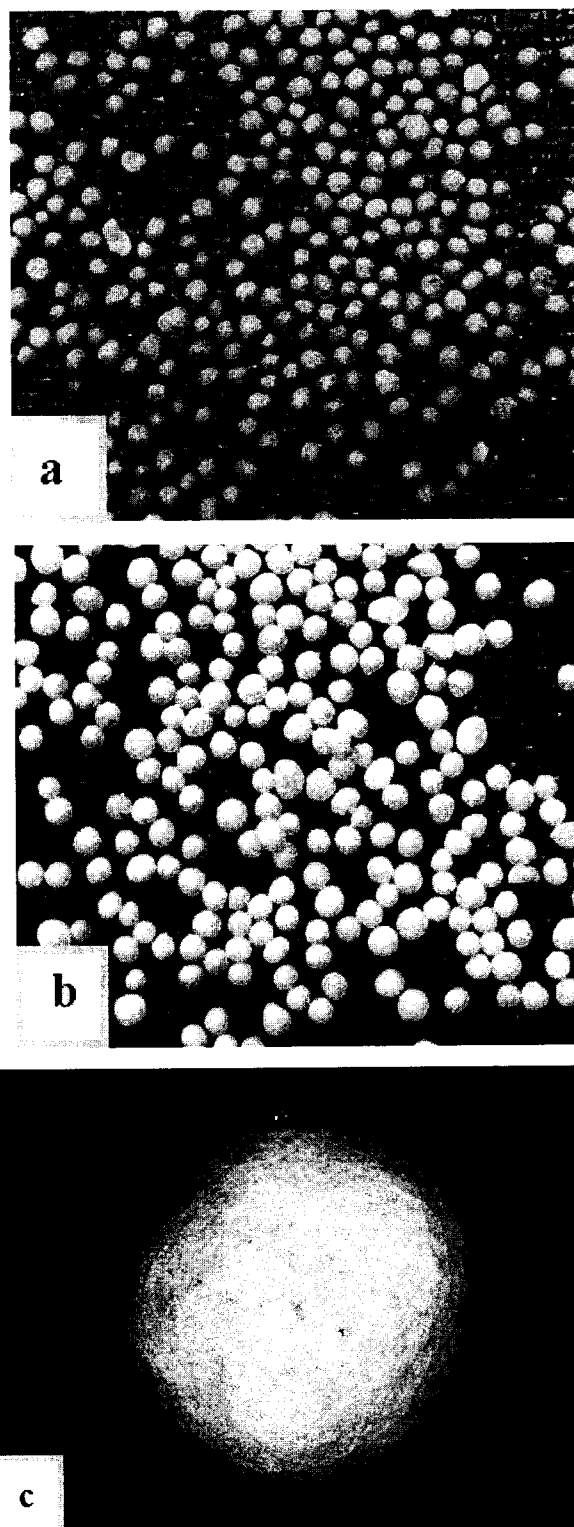
20 27. Способ по п. 23, в котором проводят измерение электрической проводимости и магнитной проницаемости породы в пласте в зоне проппантной упаковки.

1/3



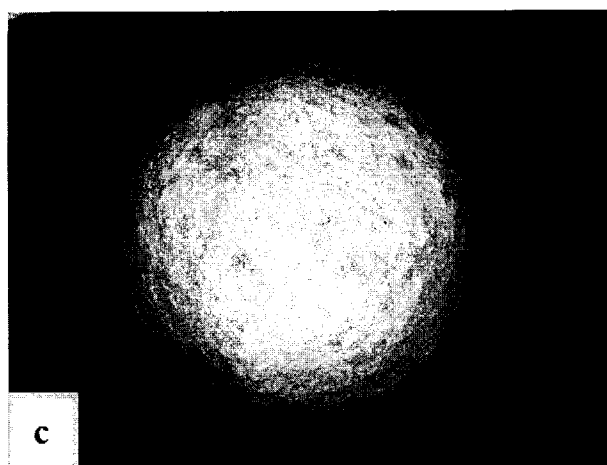
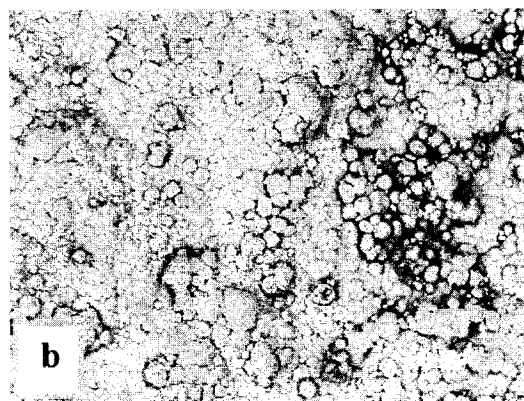
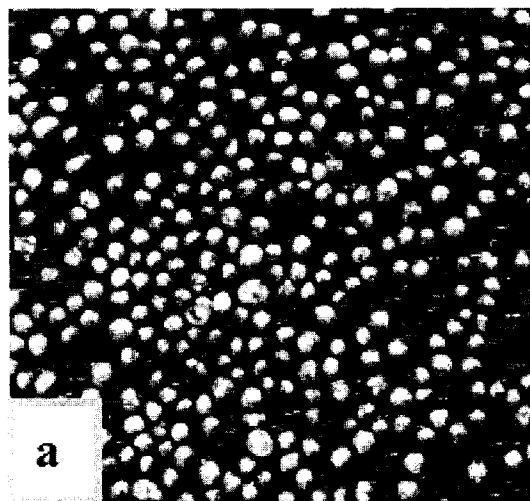
ФИГ. 1

2/3



ФИГ. 2

3/3



ФИГ. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 2015/000294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

E21B 43/26 (2006.01) C09K 8/62 (2006.01) C09K 8/80 (2006.01)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 8/60, 8/62, 8/80, C23C 14/00, 14/06, 14/48, C25D 3/00, 3/02, 3/12, 3/30, 3/46, E21B 43/00, 43/16, 43/26, 43/267, 47/00, G01V 3/08

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

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

PatSearch (RUPTO internal), USPTO, PAJ, Esp@cenet, DWPI, EAPATIS, PATENTSCOPE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2383733 C2 (KHEKSION SPEPGELTI KEMIKALS, INK.) 10.03.2010, claims 1, 10, 14, 21, 27, p. 8, points 32-35B p. 9, points 13-16, 35-37, p. 10, points 32-35	1-27
A	PETROVA T. P. Khimicheskie pokrytiia. Sorosovskii obrazovatelnyi zhurnal, vol 6, N 11, 2000, p. 58, right-hand column, paragraphs 2, 5, p. 59, right-hand column, paragraph 2, p. 60, left-hand column, paragraph 2, right-hand column, paragraph 3	11-22
A	US 2009/0288820 A1 (OXANE MATERIALS, INC. et al.) 26.11.2009	1-27
A	RU 2489569 C2 (DZHORDZHIIA-PESIFIK KEMIKALZ, ELELSI) 10.08.2013	1-27
A	SU 823359 A1 (INSTITUT METALLURGII IM. A. A. BANKOV A AN SSSR) 23.04.1981	11-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2016 (26.01.2016)

Date of mailing of the international search report

03 March 2016 (03.03.2016)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ	Номер международной заявки PCT/RU 2015/000294	
А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ <i>E21B 43/26 (2006.01)</i> <i>C09K 8/62 (2006.01)</i> <i>C09K 8/80 (2006.01)</i> Согласно Международной патентной классификации МПК		
В. ОБЛАСТЬ ПОИСКА Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации) C09K 8/60, 8/62, 8/80, C23C 14/00, 14/06, 14/48, C25D 3/00, 3/02, 3/12, 3/30, 3/46, E21B 43/00, 43/16, 43/26, 43/267, 47/00, G01V 3/08 Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины) PatSearch (RUPTO internal), USPTO, PAJ, Esp@cenet, DWPI, EAPATIS, PATENTSCOPE		
С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:		
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
А	RU 2383733 C2 (ХЕКСИОН СПЕШЕЛТИ КЕМИКАЛС, ИНК.) 10.03.2010, п.п. 1, 10, 14, 21, 27 формулы, с. 8, строчки 32-35Б с. 9, строчки 13-16, 35-37, с. 10, строчки 32-35	1-27
А	ПЕТРОВА Т. П. Химические покрытия. Соросовский образовательный журнал, том 6, №11, 2000, с. 58, правая кол., абзац 2, 5, с. 59, правая кол., абзац 2, с. 60, левая кол., абзац 2, правая кол., абзац 3	11-22
А	US 2009/0288820 A1 (OXANE MATERIALS, INC. et al.) 26.11.2009	1-27
А	RU 2489569 C2 (ДЖОРДЖИЯ-ПЭСИФИК КЕМИКАЛЗ, ЭЛЭЛСИ) 10.08.2013	1-27
А	SU 823359 A1 (ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ ИМ. А. А. БАЙКОВА АН СССР) 23.04.1981	11-22
☐ последующие документы указаны в продолжении графы С. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
*	Особые категории ссылчных документов:	“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным “Е” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее “L” документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылчного документа, а также в других целях (как указано) “O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д. “P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета “T” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение “X” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности “Y” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста “&” документ, являющийся патентом-аналогом
Дата действительного завершения международного поиска 26 января 2016 (26.01.2016)		Дата отправки настоящего отчета о международном поиске 03 марта 2016 (03.03.2016)
Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., 30-1, Москва, Г-59, ГСП-3, Россия, 125993 Факс: (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37		Уполномоченное лицо: Горбатова А. Телефон № 499-240-25-91