

УДК 676.085.4

А. Ю. Ключев, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси);**Н. Г. Козлов**, доктор химических наук, доцент (ИФОХ НАН Беларуси);**Н. Р. Прокопчук**, член-корреспондент НАН Беларуси,

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);

Е. И. Рожкова, младший научный сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси);**Н. Д. Горщарик**, инженер (БГТУ);**Н. В. Пучкова**, младший научный сотрудник (ИХНМ НАН Беларуси)**АНТИСЕПТИКИ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ:
ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ**

В настоящее время химические методы борьбы с биоповреждениями материалов, изделий и сооружений являются основными в комплексе истребительных мероприятий. В частности антисептирование древесины весьма эффективный способ экономии лесных ресурсов, обеспечивающее максимально продолжительные сроки защиты древесины. В развитых странах применение антисептиков достигло промышленных масштабов. Поиск эффективных форм применения антисептиков и их рациональное использование продолжают оставаться актуальными задачами. Обзор посвящен способам получения антисептиков на основе терпеноидных соединений. Отражен широкий спектр биоцидных свойств антисептиков и возможность использования антисептических средств в защитных составах и покрытиях различного назначения.

Currently, chemical methods of pest biodeterioration of materials, products and constructions are the main complex of destructive actions. In particular wood preservative very effective way to save forest resources for the longest time protect the wood. In developed countries, the use of antiseptics reached industrial scale. The search of effective forms of applying antiseptics and rational use of them continue to be relevant tasks. The review is devoted to the methods of antiseptics on the basis of the terpenoid compounds. Reflected a wide spectrum of biocidal properties of antiseptics and possibility of the use of antiseptic funds in protective compositions and coatings of various purposes.

Введение. В практической деятельности человека широко используются природные материалы, основой которых является целлюлоза: древесина, бумага, хлопок, лен, пенька и др. В то же время целлюлозные материалы служат источником углеродного питания для многих живых организмов в первую очередь мицелиальных грибов.

Наибольший ущерб древесине причиняют дереворазрушающие грибы родов *Serpula* и *Coniophora*, вызывающие бурную гниль древесины и относящиеся к так называемым домовым грибам. Грибы бурой гнили утилизируют в основном целлюлозу, оставляя темные аморфные участки, которые от прикосновения легко рассыпаются в порошок.

Низшие (плесневые) грибы имеют сравнительно невысокую дереворазрушающую способность, но быстро разрушают волокнистые материалы. Они могут воздействовать за пределами возможностей высших грибов, более устойчивы к неблагоприятным факторам и многим антисептикам.

Среди мер борьбы с биоповреждениями материалов, вызываемыми мицелиарными грибами, первое место занимают химические средства защиты. Антисептические составы (АС) должны отвечать ряду требований: быть токсичными по отношению к грибам и насекомым,

но безвредными для человека и животных; хорошо проникать в материал; быть стойкими во времени; не снижать прочность; не портить внешний вид; не вымываться водой и т. д. Для биозащитной обработки используют водорастворимые, органорастворимые и масляные АС. Сроки эксплуатации после антисептирования целлюлозных материалов значительно повышаются.

Несмотря на достаточно большой выбор АС, проблема защиты материалов, изделий и сооружений от биологического повреждения по-прежнему является актуальной, так как только учтенные потери от биоповреждений составляют 5–7% стоимости мировой промышленной продукции и имеют тенденцию к росту.

Антисептирование древесины весьма эффективный способ экономии лесных ресурсов, обеспечивающее максимально продолжительные сроки защиты древесины. В развитых странах применение антисептиков давно достигло промышленных масштабов.

В настоящее время на рынке Беларуси преобладают традиционные хлорсодержащие дезинфекционные средства (хлорамин, гипохлорит и др.), нафтенат меди, препараты содержащие α -пирен, а также фенольные препараты, которым присущ ряд существенных недостатков: высокая токсичность, относительно невысокая активность

в отношении большинства патогенных микроорганизмов и грибов. Кроме того, их рабочие растворы мало стабильны, коррозионно активны, имеют выраженный неприятный запах, раздражают кожу и слизистые оболочки, повреждают защищаемые материалы.

Антисептические средства закупаются за валюту и по высокой цене в Германии, Франции, России, Китае и других странах. Производство их в Республике Беларусь носит ограниченный характер (ОАО «Лесохимик»).

Разработка широкого спектра высокоэффективных терпеноидных продуктов на основе отечественного лесохимического возобновляемого сырья, обладающих антисептическими, адгезионными и антикоррозионными свойствами, будет способствовать импортозамещению, снижению себестоимости и повышению конкурентоспособности.

Для анализа качественного состава антисептиков на основе продуктов лесохимического производства был осуществлен патентный поиск в широком временном интервале.

Ниже приводятся рецептуры и способы получения антисептиков на основе лесохимического сырья.

Основная часть. Разработан эффективный способ защиты древесины, заключающийся в использовании средства, содержащего в качестве активного ингредиента высокотерпеновые натуральные масла, в том числе сосновое масло в количестве 50–90% [1].

Промышленное антисептирование древесины подразумевает ее глубокую пропитку. Для предотвращения биоповреждений и повышения долговечности древесины предложена композиция [2], содержащая каучук синтетический олигопипериленовый с молекулярной массой 15 000–25 000, битум нефтяной и скипидар. Скипидар обеспечивает интенсивное и глубокое проникновение состава в капилляры древесины. Осуществляется значительно более эффективная транспортировка гидрофобизирующих компонентов (каучука синтетического и битума) в межфибрильные и межклеточные поры древесины, обеспечивая глубокую пропитку древесины антисептиками, гарантируя максимально надежную и долговечную защиту, исключающую необходимость термической обработки древесины.

В статье [3] рассмотрены преимущества и экологическая безопасность применения природных соединений растительного происхождения с биоцидной активностью (алкалоидов, терпенов, эфирных масел и др.), современное состояние и перспективы исследований их источников, биоактивности и механизма действия.

В работе [4] произведены испытания на предмет наличия фунгицидной активности сем-

надцати соединений терпеноидной природы. В качестве наиболее активных продуктов определены β -терпинеол и сульфатный скипидар. Показано, что α -терпенеол оказывал фунгицидное действие на 14 видов микромицетов, являющихся активными биодеструкторами различных промышленных материалов.

Известен способ применения антисептика [5], заключающийся в обработке древесины нетоксичной композицией, содержащей в качестве активного ингредиента сосновое масло, с высоким содержанием терпенов. В состав композиции входят ПАВ в количестве 20–35%, сосновое масло 4–10%, вода 60–70%.

Разработан антисептический состав с «нокдаун»-эффектом, который содержит синергистическую смесь соснового масла с маслом эвкалипта [6].

Предложены водные растворы [7], обладающие выраженным бактерицидным и фунгицидным действием и низкой токсичностью для использования в качестве дезинфицирующих средств, содержащие (мас. %): моно- или диальдегиды 1–20, четвертичные аммониевые соединения 3–35, этоксилированные жирные спирты 1–15, инсектициды 0,5–15, а также терпены (например, терпинеол) и красители оптимальные.

Разработано антисептическое средство [8], содержащее носитель – шивыртуин (монтмориллонитцеолитсодержащий туф), а в качестве активного вещества – композицию следующего состава (мас. %): терпинеол 60,7–75,2, линолеат Д 8,0–12,0, эфирное масло Гринделии абсолютной 3,8–6,5, диэтилфталат 7,0–10,0, ментол 4,0–6,0, пихтовое масло 1,8–2,3, лавандовое масло 0,2–2,5. Данное средство не токсично, при использовании не вызывает раздражающего действия, удобно для применения, так как представляет собой компактно упакованную порошкообразную, гранулированную или прессованную массу, пропитанную композицией, играющей роль активного вещества.

В источниках [9, 10] установлен структурно-групповой состав скипидарных масел. Разработана схема выделения моно- или сесквитерпеновых углеводов и терпеновых спиртов. Выделенные терпены обладают инсектицидной, репеллентной, фунгицидной активностью.

Компоненты экстрактивных веществ древесины обладают высокой физиологической активностью и могут быть использованы в сельском хозяйстве в качестве фунгицидных и ростстимулирующих препаратов для растений.

В работе [11] представлены новые подходы к биологически активным соединениям с использованием канифольно-экстракционных

полимеров, также различных терпеновых соединений, которые применяются для санации, дезодорации помещений, для обработки семян различных растений. Исследована их фунгицидная активность.

Известен репеллент [12], содержащий терпены (углеводороды), терпеноиды, в частности терпенолы, сложные эфиры терпенов, ненасыщенные терпены (пинен, лимонен), терпеноиды с альдегидными функциональными группами.

Известен способ получения биоцида «Эфиран-128» [13]. В качестве действующего начала применяют продукт взаимодействия α -хлорметилциклогексилового эфира с пиненовой фракцией древесного скипидара в присутствии $ZnCl_2$.

Для пропитки древесины предложено использовать расплав [14] смеси природных смол (живичные кислоты, терпеновые смолы) и восков. Природные смолы подвергают модифицированию этерификацией, димеризацией, гидрогенизацией, диспропорционированием, акрилизацией, реакциями Дильса – Адлера, олигомеризацией или полимеризацией. Расплав содержит огнезащитные добавки, антистатики, антимикробные средства и средства защищающие от УФ-излучения.

Предложен способ выделения суммы биологически активных кислот с фунгицидной и ростстимулирующей активностью из измельченной древесной зелени пихты [15], который включает выделение целевого продукта экстракцией органическим растворителем, например, эфиром из измельченной древесной зелени пихты, который предварительно обрабатывают водным раствором щелочи с концентрацией 0,5–50%. Выделенные тритерпеновые кислоты обладают фунгицидной и рострегулирующей активностью и могут быть использованы в сельском хозяйстве для защиты и повышения продуктивности растений.

Исследовано влияние тритерпеновых кислот (препарата силка) на продуктивность растений риса сорта Командор. Установлено положительное действие тритерпеновых кислот на показатели продуктивности независимо от способа применения препарата – происходило увеличение урожайности зерна на 17–20% в сравнении с контролем без обработки [16].

Разработана [17] экологически чистая биотехническая композиция для защиты лесных насаждений от вредителей на основе сосновой живицы, выполняющей совмещенные функции агента липкости, структурирования и биологической активности. Дополнительно данная композиция содержит сложноэфирные пластификаторы, добавляемые в количестве от 20 до 40 мас. %. Для стабилизации свойств компо-

зиции вводят антиоксидант – 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол или ионол в количестве 0,01–0,1 мас. % к композиции. Применение указанной композиции обеспечивает повышение эффективности борьбы с вредителями лесных насаждений. Легкость нанесения и хорошая фиксирующая способность на растительных объектах сочетаются в них с высоким биодетоксикационным действием.

В работе [18] рассмотрены типы химических веществ, основной целью которых является уничтожение и предотвращение роста микробов (биоциды) и их эффективность при применении по целевому назначению. В качестве биоцидов рассмотрены биологически активные кислоты, извлеченные из измельченной древесины, и их эффективность в обеспечении стабильности водных систем.

Разработан консервант для древесины [19], содержащий воска (натуральный воск, парафиновый воск), высокомолекулярные карбоновые кислоты, терпены, антиоксиданты и др. Консервант имеет $T_{пл} = 50–80^{\circ}C$, КЧ = 15–27 мг КОН/г, число омыления 50–80 мг КОН/г. В частности, консервант состоит из 40% воска, 28% терпеновых фракций, 20% парафина и 10% стеариновой кислоты.

Запатентовано бактерицидное покрытие [20], содержащее (мас. %): пиретроидный бактерицид 0,1–2,5, акрилопимаровая кислота 5–10, аттрактант 0,01–0,1, пропеллент 30–60, растворитель 30–50.

В источнике [21] представлена новая безотходная технология глубокой комплексной переработки живицы хвойных деревьев, обеспечивающая получение новых экологически чистых продуктов, не имеющих аналогов за рубежом, в частности нейтральных живичных смол – лиственничной (СНЛ), пихтовой (СНП), а также их терпенов и бальзамов [22].

Предложен способ получения СНЛ, позволяющий получать смолу, химический состав которой близок к химическому составу нейтральных тяжелокипящих сескви- и дитерпеноидов лиственничной живицы. Кроме того, создается возможность получения целевого продукта с заранее заданными свойствами и показателями качества, удовлетворяющими возросшим требованиям различных потребителей, прежде всего, предприятий парфюмерно-косметической промышленности [23]. Нейтральные живичные смолы представляют собой смесь высококипящих нейтральных дитерпеноидов. По внешнему виду СНЛ и СНП – густая малоподвижная масса от янтарного до светло-коричневого цвета с температурой каплепадения 18–25 $^{\circ}C$. Массовая доля воды – не более 0,2%; массовая доля механических примесей –

не более 0,02%; массовая доля спиртов – в пределах 40,0–65,0%. Для СНП температура каплепадения составляет 20–26°C. Кислотное число смол – не более 4 мг КОН/г продукта. На основе СНП и солей тритерпеновых кислот разработаны новые препараты противовоспалительного, антибактериального и фунгицидного действия.

Запатентована липкая масса для ловли насекомых [24], обладающая фунгицидным действием, содержащая (мас. %): канифоль 56–66, церезин 2,6–2,8, каучук 1,3–1,4, триэтиламин 1,1–1,2, масло рапса 14,0–18,0, индустриальное масло – остальное.

Предложен способ получения высокоэффективных фунгицидных составов для защиты древесины [25]. Способ основан на взаимодействии $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или CuO со смесью смоляных и жирных кислот в терпеновых спиртах или углеводородах при $T = 120\text{--}160^\circ\text{C}$ в присутствии AsOH или других карбоновых кислот.

Известен пропиточный состав для изготовления упаковочной противокоррозионной бумаги [26], включающий продукт взаимодействия таллового масла со щелочным соединением металла, выбранного из группы, содержащей Ca , Mg , Li , Zn , Cu , Cd или их смесь. Основное преимущество предлагаемого пропиточного состава заключается в возможности получения гомогенных нерасплаивающихся соросплавов известных биоцидов с соединениями жирного ряда за счет применения в пропиточном составе таллатов металлов, выбранных из указанного ряда.

В качестве связующего при производстве биостойких сверхтвердых древесноволокнистых плит используют продукт взаимодействия нейтрализованного таллового масла с сульфатом меди [27].

Фунгицидная активность смоляных и жирных кислот существенно повышается за счет введения в молекулу сложноэфирной группы и группы четвертичных аммониевых солей [28].

Известны препараты [29], содержащие в качестве активного компонента оловянные соли дегидроабетиновой кислоты, где R – алкил или фенил, заместители – галоид, алкил, алкоксил.

В статье [30] отражены исследования по приготовлению древесных консервантов на основе сосновой смолы и карбонатов.

Известен биоцидный препарат для защиты дерева и металлов [31]. В его состав кроме биоцидных компонентов входят лак прозрачный, лак на основе лаковой смолы и лаковое масло. Прозрачный лак содержит нитроцеллюлозу, даммаровую кислоту, эфиры смоляных кислот. Препарат предотвращает гниение дерева и коррозию металлов.

В работе [32] отражены вопросы синтеза биологически активных веществ на базе смоляных кислот древесины. За счет введения в молекулы смоляных кислот новых фунгицидных групп синтезированы бактерицидные и фунгицидные соединения (сложные эфиры, имиды). Показано, что эфиры малеопимаровой кислоты и их производные имеют повышенную фунгицидную активность.

Известен состав для пропитки древесины [33], содержащий растворимую часть (например, смесь окиси меди 5–15 мас. % и канифоли 85–95 мас. %) и органический растворитель (например, скипидар) в соотношении 2 : 3. Состав предохраняет лесоматериалы от гниения, поражения грибами и насекомыми.

Разработаны биоцидные составы для защиты древесины [34]. Для защиты древесины от разрушения и одновременного улучшения ее вида предложены составы, содержащие (мас. %): сосновое масло с добавлением абетиновой смолы 5–50, пигменты (окись Fe или газовая сажа), соединения биоцидного действия (пентахлорфенол) 1–10, нефтяной растворитель или смеси растворителей (уайт-спирит, скипидар) 40–85.

Разработан консервант для древесины и способ изготовления консерванта для древесины [35], который содержит растительные масла, полученные в результате переработки неочищенного таллового масла, такие как смоляные кислоты и жирные кислоты. Консервант для древесины согласно изобретению изготавливают из неочищенного таллового масла путем удаления из него нейтральных компонентов, в числе которых преимущественно удаляют соединения, выступающие в роли питательной среды и источника питания для гнилостных грибов. Также удаляют соединения, увеличивающие степень этерификации, такие как стероиды, в числе которых ситостерин, ситостанины и/или жирные спирты. Испытания на сопротивление гниению и исследования, проведенные для неочищенного таллового масла, подтвердили то, что при использовании смеси смоляных и жирных кислот, получающихся из неочищенного таллового масла, достигается наилучший эффект по предотвращению разложения древесины.

Предложен состав для обработки древесины с водоотталкивающими и фунгицидными свойствами [36]. Для производства данного состава используют способный эмульгироваться концентрат, содержащий пентаэритритовый эфир смоляных кислот, жирные кислоты, полихлорфенол, парафин, алкилалканолламин, несмешивающийся с водой растворитель и воду.

Инсектицидный и фунгицидный воск [37], пригодный для обработки деревянных изделий

готовят плавлением при перемешивании смеси, мас. %: воск «сиге Е» 54, воск «сиге S» 17,5, воск «сиге ОР» 47,5, карнаульский воск 8,5, канифоль 8,5, парафин 51,5, «эмульфор О» 34,5, технический C_6Cl_5OH 10,7.

Известен способ получения фунгицидного состава [38] путем обработки живичной канифоли в расплаве при 150–180°C соединениями олова $R_3SnOSnR_3$, где R – этил, бутил, фенил, при его постепенном введении.

Разработаны неводные, стабильные, композиции [39] на основе таллового масла, содержащие в качестве активного ингредиента тиазолпиримидины и обладающие инсектицидной и фунгицидной активностью.

Предложена жидкая фунгицидная композиция [40], позволяющая снизить дозу входящего в ее состав Cu-производного, которое представляет собой ассоциат таллата Cu, полученный взаимодействием таллового масла (смесь 45–95% жирных кислот, например олеиновой, линолевой и 2–45% абиетиновой кислоты) и соли или гидроксида Cu с одним или несколькими другими органическими фунгицидами (цимоксанил, фосфозил Al).

В качестве биоцида [41] используют *транс*-изомеры, которые получают из *транс*- $PhCH=CHC_6H_3(OMe)_2-3,5$, содержащегося в головной фракции таллового масла и (CH_2 в присутствии кислотного катализатора, например кислотой глины. В качестве *транс*-изомеров предлагается использовать соединения формулы $(2-PhCH=CH-CH-4,6-R_2C_6H_2)_2CH_2$, где R = MeO- или -OH.

Для консервирования древесины предложено применять смесь пентахлорфенолята меди (примерно 3%) и метиловых эфиров алифатических кислот таллового масла [42].

Разработана технология промышленного изготовления влагозащитных антисептических составов [43] на основе бакелитового и пекового лаков, которые применяются при сушке сырых лесоматериалов для предотвращения их гниения. Пек древесносмоляной имеет температуру размягчения 80–130°C. Содержание древесно-смоляного пека в рецептуре защитного средства составляет 50–80%.

Предложен упаковочный антисептический материал [44] для металлопродукции, выполненный из двух слоев крепированной бумаги, пропитанной парафином или дистиллятным гачем, и склеенный битумом. Материал содержит крепированную бумагу, пропитанную смесью парафина или дистиллятного гача с талловым пеком, при следующем соотношении компонентов (мас. %):

крепированная бумага 20–45, битум 20–50, парафин или дистиллятный гач 20–40, талловый пек 1–5.

Предложен промышленный фунгицид [45], содержащий в качестве активного ингредиента продукт малеопимаровой кислоты, который обладает антимикробной активностью по отношению к бактериям, грибам, дрожжам. Активный ингредиент можно вводить в различные промышленные продукты или полупродукты для их получения, в смеси с подходящим носителем или другим фунгицидом.

В работе [46] рассмотрены производные N-замещенных иминов малеопимаровой кислоты, проявляющие фунгицидную активность, и способ их получения.

В статье [47] рассмотрен способ получения и свойства N-(оксиметил)-имида малеопимаровой кислоты, обладающего фунгицидным действием. Из имида малеопимаровой кислоты ($T_{пл} = 282^\circ C$) и CH_2O получен N-(оксиметил)-имид малеопимаровой кислоты, $C_{25}H_{35}NO_3$, выход 74,5%, $T_{пл} = 215^\circ C$.

Разработан способ получения антисептического состава АС-1 [48], полученного обработкой терпеномалеинового аддукта (ТМА) этаноламином при повышенных температурах. Полученный продукт, содержащий N-(оксиэтил)-имид ТМА, может быть использован вместо нафтената меди (как фунгицид) при изготовлении составов, применяемых для пропитки целлюлозной пряжи и древесины.

Заключение. Анализ литературных данных и ассортимента продукции, вырабатываемой лесохимическими компаниями Финляндии, США, Германии, Канады, Китая и России, показывает, что разработан широкий ассортимент антисептиков на основе возобновляемого лесохимического сырья, обладающих спектром биоцидных свойств, которые могут быть использованы в защитных составах и покрытиях различного назначения в электротехнической, лакокрасочной, деревоперерабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности и машиностроении.

Наиболее распространенными являются антисептики, полученные на основе канифоли, скипидара и таллового масла.

Высокие физико-химические свойства и возможность производства терпеноидных продуктов на химических предприятиях Республики Беларусь открывают широкие перспективы для разработки и производства на их основе новых антисептических составов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Литература

1. Controlling insects and parasites on plants using surfactants and high terpene oil: пат. 6582712 US, МПК А 01 N 25/00, А 01 N 25/08, А 01 N 25/24. № 933215; заявл. 20.08.01; опубл. 24.06.03 // Изобретения стран мира. 2004. Вып. 2. № 6. С. 5.
2. Композиция для гидрофобизации древесины: пат. 2212335 Рос. Федерация, МПК В 27 К 3/50, В 05 D 7/06. № 2002120990/04; заявл. 26.07.02; опубл. 20.09.03 // БИПМ. 2003. № 26. С. 510.
3. Tang Ying, Tan Shi-yu. Xian Minzu Xueyuan Xuebao. 2003. № 3. С. 363–366.
4. Смирнов В. Ф., Кузьмин Д. А., Смирнова О. Н. Действие терпеноидов на физиолого-биохимическую активность грибов-деструкторов промышленных материалов // Химия растительного сырья. 2002. № 4. С. 29–33, 74.
5. Non-toxic aqueous pesticide: пат. 6258369 US, МПК А 01 N 25/00. № 282963; заявл. 01.07.99; опубл. 10.07.01 // Изобретения стран мира. 2002. Вып. 2. № 7. С. 14.
6. Herbicidal composition and method: пат. 5998335 US, МПК А 01 N 65/00, А 01 N 27/00. № 103887; заявл. 06.05.98; опубл. 07.12.99 // Изобретения стран мира. 2000. Вып. 2. № 12. С. 17.
7. Composition desinfectante notamment adaptee a un traitement des batiments d'eleveage: пат. 2754425 FR, МПК А 01 N 53/00. № 9612616; заявл. 16.10.96; опубл. 17.04.98 // Изобретения стран мира. 2002. Вып. 2. № 4. С. 3.
8. Антимольное средство: пат. 2028055 Рос. Федерация, МПК А 01 N 65/00, С 08 L 91/00. № 93040570105; заявл. 17.08.93; опубл. 09.02.95 // БИПМ. 1995. № 4. С. 92.
9. Рубцова С. А. Терпеноиды высококипящей фракции сульфатного скипидара // Материалы 12 Коми Республиканской молодежной научной конференции: тезисы докл. Сыктывкар, 1994. С. 64.
10. Репеллент: пат. 2084148 Рос. Федерация, МПК А 01 N 27. № 94039336/13; заявл. 04.10.94; опубл. 20.07.97 // БИПМ. 1997. № 20. С. 187.
11. Насакин О. Е., Оверчук Т. Н. Использование в сельском хозяйстве экстрактивных компонентов древесины // Материалы I Совещания «Лесохимия и органический синтез»: тезисы докл. Сыктывкар, 1994 г. С. 53.
12. Lice-repellant compositions: пат. 5227163 US, МПК А 01 K 35/78. № 07/902415; заявл. 19.06.92; опубл. 13.07.93. URL: <http://books.google.com/patents/US5227163> (дата обращения 11.02.2014).
13. Способ получения инсектицида «эфиран-128»: пат. 142110 SU, МПК А 01 N 61. № 688501/23; заявл. 09.12.60; опубл. 09.01.61 // БИПМ. 1961. № 20. С. 58.
14. Impregnated wood: пат. 6596063 US, МПК В 27 К 3/08. № 860726; заявл. 18.05.01; опубл. 22.07.03 // Изобретения стран мира. 2004. Вып. 2. № 8. С. 6.
15. Способ выделения биологически активной суммы кислот из древесной зелени пихты: пат. 2161149 Рос. Федерация, МПК С 07 C 57/26, А 61 К 35/78. № 99115901/04; заявл. 22.07.99; опубл. 27.12.2000 // Офиц. бюл. 2000. № 36. С. 317.
16. Сластухин Р. Ю., Степовой В. И. Эффективность применения регулятора роста силка на посевах риса // Агрохимия. 2009. № 2. С. 45–49.
17. Композиция для защиты лесных и культурных растений от насекомых-вредителей: пат. 2165145 Рос. Федерация, МПК А 01 N 65/00, А 01 M 1/14, А 01 M 1/18. № 99123405/13; заявл. 04.11.99; опубл. 20.04.01 // БИПМ. 2001. № 11. С. 222.
18. Rajan, J. Role of Biocides in Preserving the integrity of Aqueous formulations // Surface Coat. Int. 1999, 82. № 5. С. 260–261.
19. Композиция для защиты древесины и способ ее приготовления: пат. 2133191 Рос. Федерация, МПК В 27 К 3/52, С 09 D 5/45. № 97102491/04; заявл. 20.02.97; опубл. 20.07.99 // Офиц. бюл. 1999. № 20. С. 383.
20. Spray-type insecticidal paint and manufacturing process thereof: пат. 5912003 US, МПК А 01 N 25/00. № 799420; заявл. 12.02.97; опубл. 15.06.99 // Изобретения стран мира. 2000. Вып. 2. № 6. С. 12.
21. Кушнир С. Р., Радбиль Б. А. Новые биологически активные продукты из живицы хвойных деревьев // Материалы I Совещания «Лесохимия и органический синтез»: тезисы докл. Сыктывкар, 1994. С. 22.
22. Смола нейтральная живичная: ТУ 13-0281172-46-87. URL: <http://www.sciteclibrary.ru/texts/rus/proizv/pr567.htm> (дата обращения: 11.02.2014).
23. Способ получения смолы нейтральной лиственничной: пат. 2202584 Рос. Федерация, МПК С 09 F 1/04, С 11 D. № 2001126293/04; заявл. 26.09.01; опубл. 20.04.03 // БИПМ. 2003. № 11. С. 496.
24. Липкая масса для ловли насекомых: пат. 2028050 Рос. Федерация, МПК А 01 M 1/14. № 5000184/13; заявл. 12.08.91; опубл. 09.02.95 // БИПМ. 1995. № 4. С. 91.
25. Composition fongicide a base de tallate de cuivre: пат. 2677222 FR, МПК А 01 N 55/02; заявл. 04.06.91; опубл. 11.12.92.
26. Пропиточный состав для изготовления упаковочной противокоррозионной бумаги:

пат. 1615267 SU, МПК D 21 H 27/10, В 65 D 65/38, D 21 H 21/38, D 21 H 21/36, D 21 H 19/18. № 4664873/23-12; заявл. 22.03.89; опубл. 23.12.90 // Бюл. 1990. № 47. С. 71.

27. Способ изготовления древесноволокнистых плит: пат. 1663079 SU, МПК D 21 J 3/00. № 4664010; заявл. 20.03.89; опубл. 20.07.91 // Бюл. 1991. № 26.

28. Прикуле А. Я., Тарденака И. Е. Противогрибковая активность некоторых производных смоляных кислот и талловых жирных кислот // Всес. конф. «Защита древесины и целлюлозосодержащих материалов от биоповреждений»: тезисы докл. Рига, 1989. С. 120–123.

29. Resin acid in composite material and insecticide containing it: пат. 58-140091 А JP, МПК С 07 F 7/22, А 01 N 59/16; заявл. 10.02.82; опубл. 19.08.83.

30. Rathor A. R. S., Tewari M. C. Preliminary studies on the development of wood preservative from chir // Timber Dev. Assoc. India. 1982. No. 2. P. 21–23.

31. Инсектицидный препарат аэрозольного типа: пат. 54-76826 JP, кл. 30F82. № 52-141779; заявл. 25.11.77, опубл. 19.06.79. URL: <http://www.dissercat.com/content/biologicheskie-osnovy-primeneniya-insektitsidov-protiv-sinantropnykh-taga> (дата обращения 20.02.2014).

32. Калниньш А. Я., Зандерсон Я. Г., Свикле Д. Я. Синтез биологически активных веществ на базе смоляных кислот древесины // Latv PSR Zinatnu Akad vestis. 1979. № 3. С. 108–109.

33. Состав для пропитки древесины: пат. 537814 SU, МПК В 27 К 3/52. № 2144670/29-15; заявл. 16.06.75; опубл. 05.12.76 // БИПМ. 1977. № 45. С. 46.

34. Werkwijze van de be reading vanpreparaten met biocide working van het beschermen van hout: пат. 2251417 FR, МПК В 27 К 3/52; заявл. 19.11.73; опубл. 13.06.75.

35. Консервант для древесины и способ изготовления консерванта для древесины: пат. 2422265 Рос. Федерация, МПК В 27 К 3/50, 3/34, 3/52, С 11 В 13/00. № 2009108343/05; заявл. 07.08.07; опубл. 27.06.11. Бюл. 2011. № 18.

36. Wood treatment: пат. 3617314 US, МПК С 09 К 3/18. № 746738; заявл. 23.07.68; опубл. 02.11.71. URL: <http://www.google.ru/patents/US3617314> (дата обращения: 11.02.2014).

37. Cire insecticide et Recherche Scientifique: пат. 1182980 FR, МПК С 09 G 1/08; заявл. 19.09.57; опубл. 01.07.59.

38. Способ получения соединений смоляных кислот с оловом, проявляющих микробиологическую активность: пат. 2030418 Рос. Фе-

дерация, МПК С 07 F 7/22, А 01 N 55/04. № 4946184/04; заявл. 17.06.91; опубл. 10.03.95 // Офиц. бюл. 1995. № 7. С. 143.

39. Non-aqueous concentrated spreading oil composition: пат. 6387848 US, МПК А 01 N 64/02, А 01 N 43/36, 43/64, 43/40. № 09/716194; заявл. 17.11.2000; опубл. 14.05.02 // Изобретения стран мира. 2003. Вып. 2. № 5. С. 15.

40. Compositions fongicides liquids a base de tallates de cuivre: пат. 2628295 FR, МПК А 01 N 37/02, 25/02. № 8803163; заявл. 09.03.88; опубл. 15.09.89. URL: http://webirbis.spsl.nsc.ru/irbis64_r_01/cgi/cgiirbis_64.exe (дата обращения: 11.02.2014).

41. 2,2-methylenebis (trans-3,5-dihydroxystilbene) and use as biocide: пат. 3711270 US, МПК А 01 N 9/24. № 771359; заявл. 28.10.68; опубл. 16.01.73. URL: <https://www.google.ru/patents/US3711270> (дата обращения: 11.02.2014).

42. Copper pentachlorofenate solution: пат. 2901395 US, МПК В 27 К 3/50. № 731122; заявл. 28.04.58; опубл. 25.08.59. URL: <https://www.google.ru/patents/US2901395> (дата обращения: 11.02.2014).

43. Бращайко А. А., Федорова Н. В., Карасев В. С. Промышленное изготовление влагозащитно-антисептических составов на основе бакелитового и пекового лаков // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1988. № 7. С. 24–25.

44. Упаковочный материал для металлопродукции: пат. 1440997 SU, МПК D 21 H 1/04, 1/36. № 4099585/24-12; заявл. 23.07.86; опубл. 30.11.88 // Открытия. Изобрет. № 44. С. 77.

45. Промышленный фунгицид: пат. 6450803 JP, МПК А01N7/04. Заявл. 22.08.87; опубл. 27.02.89.

46. Производные N-замещенных иминов малеопимаровой кислоты, проявляющие фунгицидную активность, и способ их получения: пат. 543252 SU, МПК С 07 D 209/56, А 01 N 9/22. № 2082550/04; заявл. 13.12.74; опубл. 25.06.77 // БИ. 1977. № 23.

47. Свикле Д. Я., Калниньш А. Я., Прикуле А. Я. Производные малеопимаровой кислоты. Синтез и свойства N-(оксиметил)-имида малеопимаровой кислоты // Химия древесины. 1977. № 5. С. 114–116.

48. Способ получения антимикробной и антикоррозионной добавки для пропитки кабелей: пат. 1807051 SU, МПК С 23 F 11/14, С 07 D 209/48. № 4685332/04; заявл. 25.04.89; опубл. 07.04.93 // Офиц. бюл. 1993. № 13. С. 84.

Поступила 21.02.2014