

УДК 676.085.4

А. Ю. Ключев, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси);
Н. Р. Прокopcук, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор,
 заведующий кафедрой (БГТУ); **Н. Г. Козлов**, доктор химических наук, доцент
 (ИФОХ НАН Беларуси); **Е. И. Рожкова**, младший научный сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси)

УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ СХЕМА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СОСНОВОЙ ЖИВИЦЫ *PINUS SILVESTRIS L.*

Обзор посвящен результатам многолетней работы в области модифицирования терпентина, канифоли и скипидара. В статье приводится усовершенствованная схема комплексной переработки данных исходных материалов. В последние годы достигнуты успехи в получении новейших продуктов из канифоли. В статье показано, что в зависимости от применяемого сырья и условий получения можно изготавливать композиционные составы с широким диапазоном физико-механических и эксплуатационных свойств.

The review is devoted to the results of many years of work in the field of modification of terepenthene, rosin and turpentine. The article provides the advanced scheme of complex processing of the original materials. The last years successes in producing the latest products from rosin are reached. The article shows depending on applied raw materials and conditions can produce composite structures with a wide range of physics-mechanical and operational properties.

Введение. Из всех хвойных пород семейства *Pinaceae* наибольшей продуктивностью обладает род *Pinus*, из которого на территории СНГ чаще всего встречается сосна обыкновенная *Pinus Silvestris L.*

Во второй половине XIX в. лесопромышленниками была доказана возможность заготовки в лесах Беларуси и России сосновой живицы и получения из нее канифоли и скипидара. В начале XX в. Д. И. Менделеевым, Ф. М. Флавицким и В. Е. Тищенко были предприняты и осуществлены усилия по созданию и развитию канифольно-скипидарного производства в России. В 30-е гг. XX в. в БССР под руководством академика В. В. Шкателова были созданы канифольно-терпентинные производства в г. Борисове и Бобруйске.

Так как лес является возобновляемым сырьем, то живица, получаемая при подсочке сосны обыкновенной *Pinus Silvestris L.*, как сырье практически неисчерпаема. В настоящее время заготавливаемая сосновая живица используется в основном для получения канифоли и частично ее вторичных продуктов, которые находят применение во многих отраслях народного хозяйства. Получаемый скипидар зачастую используется как растворитель.

Неоднократно предпринимаемые попытки замены канифоли и ее продуктов синтетическими смолами не привели к практически значимым результатам. В связи с этим отмечается устойчивая тенденция к росту потребности народного хозяйства в высококачественных продуктах на основе канифоли и скипидара.

Интенсивное развитие различных отраслей народного хозяйства Республики Беларусь и возрастающая у них потребность в продукции лесохимической промышленности требует раз-

работок новых высокоэффективных и практически важных продуктов на основе живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris L.*

Основная часть. Традиционная схема переработки живицы предполагает ее очистку от примесей с последующим разделением ректификацией на две группы веществ: монотерпеновые углеводороды – скипидар и нелетучий остаток; канифоль – смесь дитерпеновых кислот и нейтральных дитерпеноидов [1].

Для получения канифоли и скипидара высокого качества сосновую живицу тщательно очищают от балласта – сора и воды, водорастворимых и красящих веществ, темнящих канифоль веществ, а ректификацию очищенной живицы (терпентина) ведут таким образом, чтобы в скипидаре не присутствовали смоляные и высококипящие кислоты, а в канифоли – летучие компоненты живицы. Именно на решение этой основной задачи по переработке сосновой живицы с учетом всевозрастающих требований к качеству готовых продуктов (канифоли и скипидара) на протяжении двух столетий были направлены усилия исследователей, работающих в области лесохимии [2].

Все известные до настоящего времени основные способы переработки сосновой живицы, направленные на получение канифоли и скипидара, включают: плавление и разбавление живицы скипидаром, перегонку полученного терпентина (канифолеварение). Они различаются только последовательностью операций, приемами, используемыми материалами и аппаратным оформлением. В то же время, сосновая живица является сезонным продуктом: добывается весной, летом и осенью и в различных географических местах: Беларусь, Россия, Китай, Бразилия. Вследствие чего, получаемые

канифоль и ее продукты, обладают различными составами, физико-химическими характеристиками, которые в последующем будут влиять на эксплуатационные свойства композиционных составов (КС), получаемых на их основе.

Существует много способов комплексной переработки сосновой живицы, минуя стадию переработки ее на канифоль и скипидар (канифолеварение).

Так, многие из вторичных канифольных продуктов могут быть получены непосредственно из очищенной живицы (терпентина). Нередко это достаточно оправдано, так как во-первых, позволяет исключить затраты на стадию канифолеварения, а во-вторых, благодаря более высокой реакционной способности смоляных кислот сосновой живицы некоторые реакции с ней протекают при существенно более низких температурах, чем в случае использования канифоли в качестве сырья. Вследствие этого получают готовые продукты более высокого качества: эфиры и димеры канифоли, гидрированные канифоль и скипидар, перекиси, пимаровую кислоту, канифольное мыло и т. д. Для этих целей заслуживает внимания применение реакции Дильса – Альдера. Данная технология предусматривает использование терпентина, выходящего из декантатора, имеющего остаточную температуру 100–140°C и содержащего большое количество левопимаровой кислоты, для взаимодействия с малеиновым ангидридом. Применение малеинового ангидрида дает возможность получать разнообразные укрепленные клеи, малеопимаровую кислоту, глицериновые эфиры малеинизированной канифоли и т. д. Однако, как видно из данных работы [3], исследователями XX в. во всех случаях терпентин модифицировался малеиновым ангидридом лишь частично.

Поэтому заслуживает внимания идея изучения возможности глубокого и исчерпывающего модифицирования терпентина малеиновым ангидридом в интервале температур 180–190°C.

Неоднородность химического состава терпентина (наличие смоляных кислот абиетинового типа и терпеновых углеводов, имеющих систему сопряженных двойных связей), а также возможность протекания процессов изомеризации в смоляных кислотах и терпеновых углеводах в ходе реакции открывают большие перспективы получения новых лесохимических продуктов.

С целью расширения возможности применения эффективного и уникального природного продукта – сосновой живицы, целесообразно и практически важно проведение широкого комплекса исследований по созданию на базе смоляных кислот и терпенов новых высокоэффективных заменителей канифоли – терпеноидномалеи-

новых аддуктов, обладающих широким диапазоном физико-химических свойств. Разработанные заменители могут быть использованы не только в известных, но и во вновь разрабатываемых КС.

Другим не менее важным направлением исследований является более глубокое изучение возможностей получения (на основе продуктов переработки живицы) модифицированных канифолей и скипидаров, синтезированных с использованием традиционных методов химического модифицирования и изучения их применения в различных КС.

Выполненные нами задания программ государственных исследований: ГПФИ, ГПОФИ, ГППИ, ГНТП, БРФФИ, бюджетных договоров – в период 1989–2014 гг. в области разработки способов получения высокоэффективных вторичных терпеноидных продуктов на основе живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris* L. с комплексом полезных свойств (и создание на их основе высокоэффективных и практически важных КС различного назначения) позволили предложить усовершенствованную схему комплексной переработки сосновой живицы (рисунок).

Усовершенствованная схема комплексной переработки сосновой живицы предполагает глубокое химическое модифицирование терпентина, канифоли и скипидара кислород-, азот- и металлосодержащими соединениями, обеспечивая при этом интенсификацию получения высокоэффективных терпеноидномалеиновых и канифольных продуктов, повышения выходов целевых продуктов, минимизацию образования отходов, снижение энергоемкости производства и создание на их основе практически важных КС.

Получение терпеноидномалеиновых аддуктов и композиционных составов на их основе. На рисунке приведена схема получения КТМА или канифолетерпеномалеиновой смолы КТМС в общей схеме переработки сосновой живицы на канифоль и скипидар. Как видно, при получении КТМС также, как и при получении живичной канифоли, используется терпентин, который получают растворением сосновой живицы в обратном живичном скипидаре. Если же исключить из схемы стадию ректификации (уваривания) терпентина на канифоль и скипидар, то использование способов [4, 5] станет невозможным из-за отсутствия обратного скипидара. Поэтому получение КТМС по способам [4, 5] возможно только при функционировании всей технологической схемы производства. Для того, чтобы наладить производство КТМС, не нарушив технологического процесса переработки терпентина на канифоль и скипидар, целесообразно для растворения сосновой живицы использовать также экстракционный и сульфатный скипидары [6].

Проведя совместное модифицирование терпентина малеиновым ангидридом и дополнительно стиролом нам удалось получить новый лесохимический продукт – КТСМС [7].

С целью снижения температуры получения аддукта КМА нами был предложен способ его получения в присутствии катализатора NH_4I [8].

Обработка скипидара малеиновым ангидридом в присутствии катализаторов P_2O_5 , NH_4I , NH_4Cl [8, 9, 10] позволила получить смолы ТМС с высоким выходом.

Ввиду того, что при получении терпеноидномалеиновых аддуктов может оставаться несвязанный малеиновый ангидрид, нами разработан способ их стабилизации олеиновой кислотой [11].

Предлагаемые технологии получения аддуктов КТСМС, КТСМС, ТМС, КМА и ОКМА, на наш взгляд, могут быть интересны как для белорусских, так и для российских производителей. Доступность исходного сырья (терпентина, канифоли и скипидара), простота получения аддуктов, их высокие реакционные свойства ($\text{KЧ} = 265\text{--}320$ мг КОН/г), делают эти смолы ценным химическим сырьем для получения новых продуктов и КС на их основе.

Алканоламиновые (этанол- или триэтаноламиновые) или натриевые соли КТСМС могут быть использованы в качестве смазочных и поверхностно-активных веществ в рецептурах смазочно-охлаждающих жидкостей СОЖ ЛХ, ЛХ-1 и ЛХ-2 [12, 13], применяемых при механической обработке деталей из черных сплавов. Аммониевые соли КТСМС благодаря высокой химической активности с оксидами меди могут быть использованы в рецептуре водорастворимого флюсующего состава ВФС-1 для лужения медной проволоки монтажных проводов при $T = 240\text{--}280^\circ\text{C}$ вместо традиционных флюсов [14].

На основе КТМА разработана рецептура защитного флюсующего покрытия [15] – лака-флюса ЛФМ-1 для защиты выводных элементов радиодеталей от окисления в процессе пайки и выступающая одновременно в роли флюса.

Достаточно высокая термостабильность КТМА позволяет его применять в рецептурах термопластичных композиций, и в частности, в клеях-расплавах [16] для склейки радиодеталей. Эфиры, полученные на основе КТМА, благодаря высоким термостабильным свойствам могут найти применение в КС, подвергаемых температурным нагрузкам.

Благодаря высокой термостабильности, смазочным и антикоррозионным свойствам, алканоламиновые и натриевые соли КМА и ОКМА используются в производстве смазочно-охлаждающих жидкостей СОЖ ЛХ, ЛХ-1 и ЛХ-2 [8, 11, 13, 17].

Смолы ТМС благодаря наличию ангидридного кольца могут быть использованы для получения на их основе имидов ТМА, обладающих антисептическими свойствами: АС-1 и АС-1М (для защиты кабельной пряжи от повреждения аэробными и анаэробными бактериями, разработанные антисептики по свойствам превосходят промышленный антисептик НФМ) [18, 19], а также в качестве адгезива в клеевых [20] и антикоррозионных [21] композициях. На основе смол ТМС разработаны рецептуры и способы получения электроизоляционных лаковых покрытий ЛА-6 и ЛА-6Г [22].

Алканоламиновые соли ТМС нашли применение в смазочно-охлаждающей жидкости СОЖ ЛХ-1 [8, 13] и водорастворимом флюсующем составе ВФС [23].

Получение вторичных канифольных продуктов и композиционных составов на их основе. Как видно из данных рисунка, при химическом модифицировании канифоли диаминами (этилендиамин, диэтилентриамин, гексаметилендиамин) можно получить антисептики (амиды) АС-3 и АС-4 [24, 25], которые по своим биоцидным свойствам (стойкостью к плесневым, деревоокрашиваемым и дереворазрушающим грибам) находятся на уровне или превосходят промышленный антисептик НФМ. Полученные на их основе пропиточные составы для защиты канатной пряжи и древесины могут быть использованы в промышленности. Получаемые триэтаноламиновые соли на основе промышленных СЖК и ДЖК используются в рецептурах МС для точного литья типа ЗГВ-103М [26, 27], применяемых машиностроительными предприятиями России. Натриевые соли ДЖК могут быть использованы в клеевых композициях для приклеивания бумажных этикеток [28, 29, 30].

Используя глицерин для частичной модификации канифоли, удалось получить канифоль с высокими флюсующими свойствами (КМЖФ-1) и на ее основе разработать флюсующий состав САФ-1 [31] для защиты монтажных проводов типа МСВ и МСВМ, а также клей для склейки ферритовых сердечников КСФ [32].

Получение композиционных составов на основе отходов канифольно-терпентинного и целлюлозно-бумажного производства. Разработан бытовой флюс для низкотемпературной пайки [33] на основе отхода, (канифольного масла), образующегося при получении канифоли КМЖФ-1. На основе отстойной воды канифольно-терпентинного производства, получаемой при промывке терпентина, был получен водорастворимый флюсующий состав ВФС-2 [34] для низкотемпературной пайки.

Как видно из рисунка, химическим модифицированием таллового пека (отхода ЦБК)

можно получить антисептический состав АС-2 [35, 36] для защиты кабельной пряжи от повреждения аэробными и анаэробными бактериями.

Усовершенствованная схема комплексной переработки сосновой живицы *Pinus Silvestris* L. подтверждена не только патентами и авторскими свидетельствами на изобретения по способам получения и применения терпеноидных продуктов и КС на их основе, но также, как видно из данных таблицы, выпусками их опытных, опытно-промышленных и промышленных партий в разное время 1989–2014 гг. и на разных лесохимических предприятиях.

Количество выпущенных опытных, опытно-промышленных и промышленных партий

Вид продукта	Количество, т	Завод-производитель
КТМС	10,0	ПО «Оргхим» (Нижегородская обл., г. Урень, РФ)
ТМС	27,0	ОАО «Лесохимик» (Минская обл., г. Борисов, Респ. Беларусь)
АС-1	30,0	ОАО «Лесохимик» (Минская обл., г. Борисов, Респ. Беларусь)
ТМС	1,0	ПО «Оргхим» (Нижегородская обл., г. Урень, РФ)
ЛА-6Г	1,4	ПО «Оргхим» (Нижегородская обл., г. Урень, РФ)
ВФС	1,5	ПО «Оргхим» (Нижегородская обл., г. Урень, РФ)
ОКМА	3,0	ОАО «Завод горного воска» (Минская обл., г. п. Свислочь, Респ. Беларусь)
ЛХ, ЛХ-1, ЛХ-2	360,0	ИХНМ НАН Беларуси (г. Минск, Респ. Беларусь)
АС-2	2,0	ПО «Соломбальский ЦБК» (г. Архангельск, РФ)
ЗГВ-103М	2,3	ОАО «Завод горного воска» (Минская обл., г. п. Свислочь, Респ. Беларусь)
ИТОГО:	438,2	

Проведенный широкий комплекс исследований позволил усовершенствовать известную традиционную схему комплексной переработки сосновой живицы *Pinus Silvestris* L. Разработанные и производимые согласно схеме вторичные продукты и КС на их основе могут заинтересовать белорусских, а также российских производителей.

Заключение. Предложена усовершенствованная схема комплексной переработки сосновой живицы, которая предполагает глубокое химическое модифицирование терпентина, канифоли и скипидара кислород-, азот- и металлодержащими соединениями, обеспечивая при этом интенсификацию получения высокоэффективных терпеноидномалеиновых и кани-

фольных продуктов, повышения выходов целевых продуктов, минимизацию образования отходов, снижение энергоемкости производства и создание на их основе практически важных КС. Разработан широкий спектр вторичных продуктов и КС целенаправленного назначения на их основе: аддуктов, антисептиков, термоотверждаемых лаков, СОЖ, флюсов, модельных составов, клеев – для предприятий Республики Беларусь и Российской Федерации.

Литература

1. Справочник лесохимика / С. В. Чудинов [и др.]; под ред. С. В. Чудинова. Москва: Лесная промышленность, 1987. 2-е изд. 272 с.
2. Радбиль Б. А. Новые направления в переработке и использовании живицы: Обзор. информ. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1990. 64 с.
3. Терпеноидномалеиновые аддукты и их производные: получение, свойства и применение (Обзор): сб. науч. тр. / Ин-т физ.-органич. химии НАН Беларуси; редкол. А. В. Бильдюкевич (отв. ред.) [и др.]. Минск: Белорусская наука, 2008. Вып. 2. С. 374–419.
4. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: пат. 672 Респ. Беларусь, МКИ С 09 F 1/04. № 100-4799504; заявл. 05.08.93; опубл. 30.06.95 // Афіцыйны бюл. 1995. № 2. 70 с.
5. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: пат. 2105781 Рос. Федерация, МКИ С 09 F 1/04. № 94008155/04; заявл. 09.03.94; опубл. 27.02.98 // Афіцыйны бюл. 1998. № 6. 232 с.
6. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: а. с. 1810368 СССР, МКИ С 09 F 1/04. № 4854507/05; заявл. 26.07.90; опубл. 23.04.93 // Открытия. Изобрет. 1993. № 15. 54 с.
7. Канифолетерпеностирольномалеиновая смола и способ ее получения: пат. 10641 Респ. Беларусь, МПК С 09 F 1/00. № а 20050647; заявл. 29.06.05; опубл. 30.04.07 // Афіцыйны бюл. 2008. № 3. 106 с.
8. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. 4211 Респ. Беларусь, МПК С 10 М 173/02, С 10 N 40:20. № 970677; заявл. 04.12.97; опубл. 30.12.01 // Афіцыйны бюл. 2001. № 4. 150 с.
9. Способ получения терпеномалеиновой смолы: а. с. 1678011 СССР, МКИ С 08 F 122/06. № 4721136/05; заявл. 19.07.89; опубл. 15.05.91. (Без права публикации в открытой печати).
10. Композиция для антикоррозионного покрытия: пат. 1103 Респ. Беларусь, МКИ С 09 D 163/02, С 09 D 5/08. № 1852 А; заявл. 31.03.94; опубл. 14.03.96 // Афіцыйны бюл. 1996. № 1. 124 с.
11. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических спла-

вов и способ ее получения: пат. 13218 Респ. Беларусь, МПК С 10 М 173/02, С 10 М 177/00. № а 20070631; заявл. 24.05.07; опубл. 30.12.08 // Афіцыйны бюл. 2010. № 3. 90–91 с.

12. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов: пат. 1715 Респ. Беларусь, МКИ С 10 М 173/02, С 10 N 40:20. № 950742; заявл. 26.06.95; опубл. 30.09.97 // Афіцыйны бюл. 1997. № 3. 94 с.

13. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов: пат. 7936 Респ. Беларусь, МПК7 С 10 М 173/02, С 10 Т 40:20. № а 20020429; заявл. 21.05.02; опубл. 30.12.03 // Афіцыйны бюл. 2006. № 2. 90–91 с.

14. Флюс для низкотемпературной пайки: пат. 2089367 Рос. Федерация, МКИ6 В 23 К 35/363. № 93013412/08; заявл. 16.03.93; опубл. 10.09.97 // Афіцыйны бюл. 1997. № 25. 212 с.

15. Флюс для низкотемпературной пайки: а. с. 1745478 СССР, МКИ5 В 23 К 35/363. № 4808010/08; заявл. 13.02.90; опубл. 07.07.92 // Открытия. Изобрет. 1992. № 25. 50–51 с.

16. Клей-расплав: пат. 1104 Респ. Беларусь, МКИ5 С 09 J 167/02. № 1883 А; заявл. 13.04.94; опубл. 14.03.96 // Афіцыйны бюл. 1996. № 1. 124–125 с.

17. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. 12563 Респ. Беларусь, МПК С 10 М 173/02, С 10 М 177/00. № а 20070195; заявл. 23.02.07; опубл. 30.10.08 // Афіцыйны бюл. 2009. № 5. 88 с.

18. Способ получения антимикробной и антикоррозионной добавки для пропитки кабелей: а. с. 1807051 СССР, МКИ С 07 D 209/48, С 23 F 11/14. № 4685332/04; заявл. 25.04.89; опубл. 07.04.93 // Открытия. Изобрет. 1993. № 13. 84 с.

19. Способ получения лаковой смолы: пат. 2028356 Рос. Федерация, МКИ6 С 09 F 1/04. № 4927810/05; заявл. 16.04.91; опубл. 09.02.95 // Афіцыйны бюл. 1995. № 4. 144–145 с.

20. Оптически прозрачный чувствительный к добавлению клей для поляризаторов: пат. 6717 Респ. Беларусь, МПК7 С 09 J 7/02, 133/08, 161/14. № а 20010250; заявл. 16.03.01; опубл. 30.12.04 // Афіцыйны бюл. 2004. № 4. 147 с.

21. Праймер фосфатирующий для антикоррозионной защиты металлов: пат. 10704 Респ. Беларусь, МПК6 С 09 D 5/12, С 09 D 163/00. № а 20050247; заявл. 17.03.05; опубл. 30.12.06 // Афіцыйны бюл. № 3. 105 с.

22. Композиция для антикоррозионного покрытия: пат. 2017771 Рос. Федерация, МКИ С 09 D 5/08, С 09 D 163/02, С 09 D 155:04. № 4954424/05; заявл. 29.04.91; опубл. 15.08.94 // Офиц. бюл. 1994. № 15. 79 с.

23. Флюс для низкотемпературной пайки: а. с. 1816613 СССР, МКИ5 В 23 К 35/363. № 4954498/08; заявл. 12.05.91; опубл. 23.05.93 // Открытия. Изобрет. 1993. № 19. 33–34 с.

24. Способ получения фунгицидной добавки: пат. 15028 Респ. Беларусь, МПК6 А 01 N 33/02, С 09 D 193/04. № а 20091174; заявл. 31.07.09; опубл. 30.04.11 // Афіцыйны бюл. 2011. № 2. 15–16 с.

25. Фунгицидный состав для пропитки древесины: пат. 16154 Респ. Беларусь, МПК6 В 27 К 3/34. № а 20091175; заявл. 31.07.09; опубл. 30.04.11 // Афіцыйны бюл. 2011. № 2. 16–17 с.

26. Положительное решение от 28.10.13 по заявке на изобретение № а 20120409 от 21.03.12 «Модельный состав для точного литья и способ его получения».

27. Заявка на изобретение «Модельный состав и способ его получения» № а 20140518 от 10.01.2014.

28. Клеевая композиция для этикеток: пат. 10880 Респ. Беларусь, МПК С 09 J 189/00. № а 20050808; заявл. 08.08.05; опубл. 30.04.07 // Афіцыйны бюл. 2008. № 4. 105 с.

29. Клеевая композиция для приклеивания бумажных этикеток: пат. 13217 Респ. Беларусь, МПК С 09 J 189/00, С 09 J 193/00. № а 20060922; заявл. 20.09.06; опубл. 30.04.08 // Афіцыйны бюл. 2010. № 3. 89 с.

30. Клеевая композиция для этикеток: пат. 15374 Респ. Беларусь, МПК С 09 J 133/04, С 09 J 131/04. № а 20091459; заявл. 15.10.09; опубл. 30.06.11 // Афіцыйны бюл. 2012. № 1. 114–115 с.

31. Флюс для пайки проводов с изоляцией: а. с. 1563082 СССР, МКИ5 В 23 К 35/363. № 4474603/31-27; заявл. 16.08.88. (Без права публикации в открытой печати).

32. Клеевая композиция: пат. 2028358 Рос. Федерация, МКИ6 С 09 J 111/00, 161/08. № 4790675/05; заявл. 30.02.90; опубл. 09.02.95 // Офиц. бюл. 1995. № 4.

33. Флюс для низкотемпературной пайки: а. с. 1489955 СССР, МКИ4 В 23 К 35/363. № 4327756/31-27; заявл. 13.11.87; зарегистр. в госреестре 01.03.89. (Без права публикации в открытой печати).

34. Флюс для низкотемпературной пайки: пат. 1649 Респ. Беларусь, МКИ6 В 23 К 35/362. № 2473; заявл. 10.10.94; опубл. 30.03.97 // Афіцыйны бюл. 1997. № 1. 119 с.

35. Способ получения антимикробной и антикоррозионной добавки для пропитки кабелей: а. с. 1823434 СССР, МКИ С 07 С 233/02, С 23 F 11/14. № 4928275/04; заявл. 19.02.91; опубл. 12.10.92. (Без права публикации в открытой печати).

36. Положительное решение от 13.01.92 по заявке на изобретение № 4912100105 от 19.02.91 «Состав для пропитки кабельной пряжи и бумаги».

Поступила 21.02.2014