

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

А. Ю. Клюев^{1), 3)}, Н. Г. Козлов¹⁾, Н. Р. Прокопчук²⁾,
Е. И. Рожкова¹⁾

¹⁾ГНУ «Институт физико-органической химии
Национальной академии наук Беларуси»

²⁾УО «Белорусский государственный технологический университет»

³⁾ГНУ «Институт химии новых материалов
Национальной академии наук Беларуси»

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 канифольных продуктов, повышения выхода целевых продуктов, минимизацию образования отходов, снижение энергоемкости производства и создание на их основе практически важных композиционных составов.

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 и далее в СССР.

В БССР в 30-е годы XX в. под руководством академика В. В. Шкателова были созданы канифольно-терпентинные производства в городах Борисове и Бобруйске.

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

Неоднократно предпринимаемые попытки замены канифоли и ее продуктов синтетическими смолами не привели к ощутимым результатам. Отмечалась устойчивая тенденция к росту потребности народного хозяйства в высококачественных продуктах на основе канифоли и скипидара.

Интенсивное развитие различных отраслей народного хозяйства Республики Беларусь и, как следствие, возрастающая потребность в продукции лесохимической промышленности требует разработок новых высокоэффективных и практически важных продуктов на основе живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris* L.

Традиционная схема переработки живицы предполагает ее очистку от примесей с последующим разделением ректификацией на две группы веществ: 1) монотерпеновые углеводороды — скипидар и нелетучий остаток; 2) канифоль — смесь дитерпеновых кислот и нейтральных дитерпеноидов (см. рис. 1) [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 товарных продуктах не присутствовали смоляные и высококипящие кислоты (в скипидаре), летучие компоненты живицы (в канифоли). 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 аппаратурным 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, 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, такие как эфиры и димеры канифоли, гидрированные канифоль и скипидар, перекиси, пимаровую кислоту, канифольное мыло и т. д.

Для этих целей заслуживает также внимания применение реакции Дильса–Альдера. Благодаря достаточно высоким температурам (100–140 °С) терпентина, идущего на стадию ректификации, и наличию большого количества левопимаровой кислоты (имеющей систему сопряженных двойных связей) в живице возможно применение малеинового ангидрида для комплексной переработки живицы. Его применение 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, на наш взгляд, определенного внимания заслуживает идея изучения возможности глубокого и исчерпывающего модифицирования терпентина малеиновым ангидридом в интервале температур 180–190 °С.

Неоднородность химического состава терпентина (наличие смоляных кислот абietiинового типа и терпеновых углеводов, имеющих систему сопряженных двойных связей), а также возможность протекания процессов изомеризации в смоляных кислотах и терпеновых углеводородах 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 – терпеноидномалеиновых аддуктов, обладающих широким диапазоном физико-химических свойств. Разработанные заменители могут быть использованы не только в известных, но и во вновь разрабатываемых композиционных составах.

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 композиционных составах.

Еще одним направлением является изучение возможности использования отходов, получаемых при переработке терпентина на канифоль и скипидар, и создание на их основе высокоэффективных продуктов.

Осуществленная программа исследований 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 создания на их основе высокоэффективных и практически важных композиционных составов различного назначения позволила предложить новую более усовершенствованную схему комплексной переработки сосновой живицы (см. рис. 1).

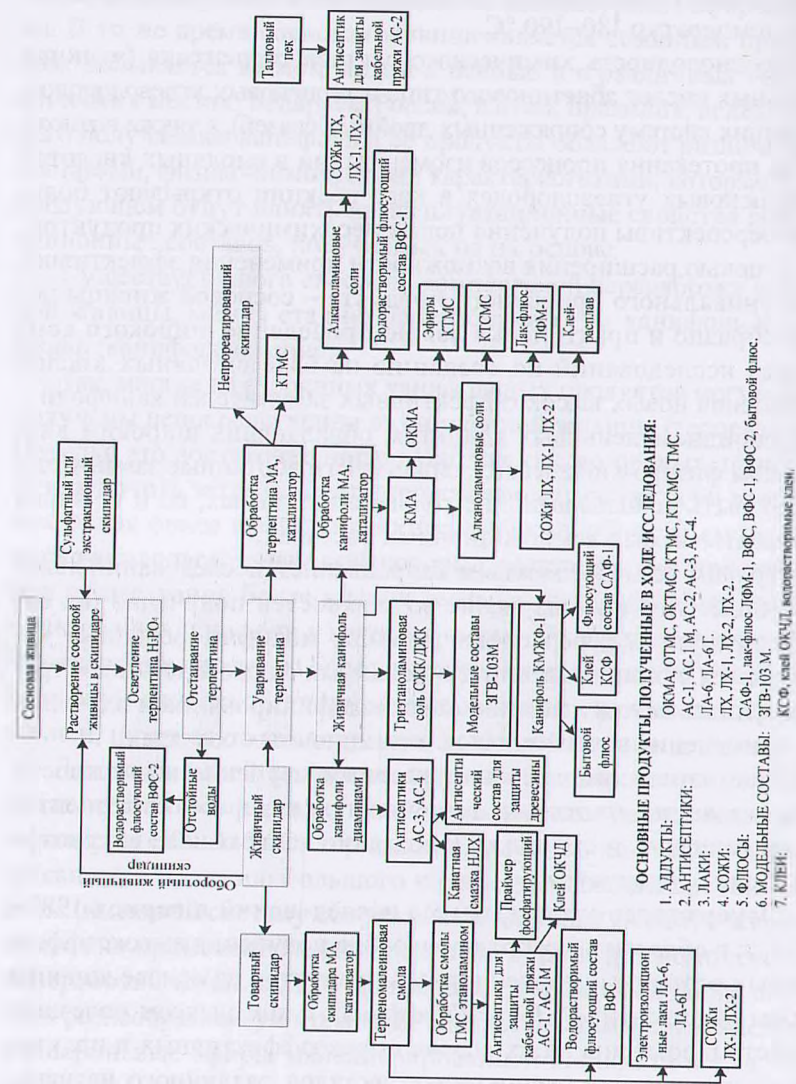


Рис. 1. Усовершенствованная схема комплексной переработки сосновой живицы *Pinus Silvestris* L.

Усовершенствованная схема комплексной переработки сосновой живицы предполагает глубокое химическое модифицирование терпентина, канифоли и скипидара кислород-, азот- и метилсульфосодержащими 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 любых композиционных составов.

1. Получение терпеноидномалеиновых аддуктов и композиционных составов на их основе

На рис. 1 приведена схема получения КТМА или канифолетерпеномалеиновой смолы КТМС в общей схеме переработки основной 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 оборотном 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 оборотного 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 КТМС, 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 ($KЧ = 265\text{--}320$ мг КОН/г) делают эти смолы ценным химическим сырьем для получения новых продуктов и композиционных составов на их основе.

Алколаминовые (этанол-, диэтанол- или триэтаноламиновые) или натриевые соли КТМС могут быть использованы в качестве смазочных и поверхностно-активных веществ в рецептурах смазочно-охлаждающих жидкостей СОЖ ЛХ, ЛХ-1 и ЛХ-2 [11, 12, 13], применяемых при механической обработке деталей из черных сплавов. Аммониевые соли КТМС благодаря высокой химической активности с оксидами меди могут быть использованы в рецептурах водорастворимых флюсующих составов для лужения медной проволоки монтажных проводов при $T = 240\text{--}280$ °С 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 выпаивающего одновременно в роли флюса.

Достаточно высокая термостабильность КТМА позволяет применять его 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 композиционных составах, подвергаемых температурным нагрузкам.

Благодаря высокой термостабильности, смазочным и антикоррозионным свойствам алколаминовые и натриевые соли КМА, ФКМА и ОКМА используются в производстве смазочно-охлаждающих жидкостей СОЖ–ЛХ-1 и СОЖ ЛХ-2, ЛХ-2М и ЛХ-2М1

[8, 11, 13, 17]. Производство партии СОЖ ЛХ, ЛХ-1 и ЛХ-2 было налажено в разное время ХТЦ НАН Беларуси (далее – его приемником ИХНМ НАН Беларуси).

Смолы ТМС благодаря наличию ангидридного кольца могут быть использованы для получения на их основе имидов ТМА, обладающих антисептическими свойствами: составы 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]. На основе разработанной технологии оформлена лицензия (лицензионное соглашение № 708 (8907)), которая была приобретена в 1989–1990 гг. АО «Объединенные бумажные фабрики» (г. Валккаоски, Финляндия) за 1 млн финских марок. Антисептик АС-1 может быть использован 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 [10, 22].

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

2. Получение вторичных канифольных продуктов и композиционных составов на их основе

Как видно из данных рис. 1, при химическом модифицировании канифоли при температурах 195 ± 5 °С диаминами (этилендиамин, диэтилентриамин, гексаметилендиамин) можно получить антисептики (амиды) АС-3 и АС-4 [24, 25], которые по своим биоцидным свойствам (стойкость 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 [27, 28], применяемых машиностроитель-

ными предприятиями России. Производство ЗГВ-103М налажено на ОАО «Завод горного воска» с 2012 г. 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].

3. Получение композиционных составов на основе отходов канифольно-терпентинного и целлюлозно-бумажного производства

Разработан бытовой флюс для низкотемпературной пайки [33] на основе отходов – канифольного масла, полученного в процессе получения 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 рис. 1, химическим модифицированием таллового пека (отхода ЦБК) можно получить антисептический состав АС-2 [35, 36] (для защиты кабельной пряжи от повреждения аэробными и анаэробными бактериями). Разработанный антисептик по свойствам превосходит промышленный антисептик НФМ.

Предлагаемая усовершенствованная схема комплексной переработки сосновой живицы *Pinus Silvestris* L. (см. рис. 1) подтверждена не только патентами и авторскими свидетельствами на изобретения по способам получения и применения терпеноидных продуктов и композиционных составов на их основе, но также, как видно из данных табл. 1, выпуском их опытных, опытно-промышленных и промышленных партий в разное время (1989–2014 гг.) и на разных лесохимических предприятиях СССР и Республики Беларусь, а также актами их изготовления.

Таблица 1. Количество опытных, опытно-промышленных и промышленных партий

Вид продукта	Количество, т	Завод-производитель	Страна
КТМС	10,0	ПО «Оргхим»	РФ, Нижегородская обл., г. Урень
ТМС	27,0	ОАО «Лесохимик»	РБ, г. Борисов
АС-1	30,0	ОАО «Лесохимик»	РБ, г. Борисов
ТМС	1,0	ПО «Оргхим»	РФ, Нижегородская обл., г. Урень
ЛА-6Г	1,4	ПО «Оргхим»	РФ, Нижегородская обл., г. Урень
ВФС	1,5	ПО «Оргхим»	РФ, Нижегородская обл., г. Урень
ОКМА	3,0	ОАО «Завод горного воска»	РБ, Минская обл., Пуховичский р-н, г. п. Свислочь
СОЖи: ЛХ, ЛХ-1, ЛХ-2	360,0	ИХНМ НАН Беларуси	РБ, г. Минск
АС-2	2,0	ПО «Соломбальский ЦБК»	РФ, г. Архангельск
ЗВ-103М	3,0	ОАО «Завод горного воска»	РБ, Минская обл., Пуховичский р-н, г. п. Свислочь
ИТОГО:	438,9		

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

Заключение

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

терпеноидномалеиновых и канифольных продуктов, повышение выходов целевых продуктов, минимизацию образования отходов, снижение энергоемкости производства и создание на их основе практически важных композиционных составов.

2. Разработан широкий спектр вторичных продуктов и композиционных составов 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. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 2-е изд. – 272 с.

2. Радбиль, Б. А. Новые направления в переработке и использовании живицы: обзорная информация / Б. А. Радбиль. – Вып. 2: Лесохимия и подсоска. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1990. – 64 с.

3. Клюев, А. Ю. Терпеноидномалеиновые аддукты и их производные: получение, свойства и применение: обзор / А. Ю. Клюев [и др.] // Сб. науч. тр. / Ин-т физ.-органич. химии НАН Беларуси. – Минск, 2008. – Вып. 2. – С. 374–419.

4. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: пат. 672 Респ. Беларусь, МКИ С 09 F 1/04 / Ю. П. Клюев [и др.]; заявитель Ин-т физ.-органич. химии АН БССР. – № 100–4799504; заявл. 05.08.93; опубл. 30.06.95 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1995. – № 2. – С. 70.

5. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: пат. 2105781 РФ, МКИ С 09 F 1/04 / Р. Г. Шляшинский [и др.]; заявитель Ин-т физ.-органич. химии АН БССР, Уренский з-д «Оргхим». – № 94008155/04; заявл. 09.03.94; опубл. 27.02.98 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1998. – № 6. – С. 232.

6. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: а. с. 1810368 СССР, МКИ С 09 F 1/04 / Ю. П. Клюев [и др.]; Ин-т физ.-органич. химии АН БССР. – № 4854507/05; заявл. 26.07.90; опубл. 23.04.93 // Открытия. Изобрет. – 1993. – № 15. – С. 54.

7. Канифолетерпеностирольномалеиновая смола и способ ее получения: пат. 10641 Респ. Беларусь, МПК С 09 F 1/00 / А. Ю. Клюев [и др.]; заявитель ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси». – № а 20050647; заявл. 29.06.05; опубл. 30.04.07 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 3. – С. 106.

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 М 173/02Б 125:20, 125:24, 133:04), С 10 N 40:20 / А. Ю. Клюев

[и др.]; заявитель ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси». – № 970677; заявл. 04.12.97; опубл. 30.12.01 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2001. – № 4. – С. 150.

9. Способ получения терпеномалеиновой смолы: а. с. 1678011 СССР, МКИ С 08 F 122/06 / А. И. Ламоткин [и др.]; Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова, Ин-т физ.-органич. химии АН БССР, Науч.-производств. об-е Всесоюз. науч.-исслед., проектно-конструкторского и технолог. ин-та кабельной промышленности. – № 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, (С 09 D 163/02, 153:04) / Р. Г. Шляшинский [и др.]; заявитель Химико-технолог. центр АН Беларуси. – № 1852 А; заявл. 31.03.94; опубл. 14.03.96 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1996. – № 1. – С. 124.

11. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. 13218 Респ. Беларусь, МПК С 10 М 173/02, С 10 М 177/00 / А. Ю. Клюев [и др.]; заявитель ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси». – № а 20070631; заявл. 24.05.07; опубл. 30.12.08 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 3 – С. 90–91.

12. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов: пат. 1715 Респ. Беларусь, МКИ С 10 М 173/02, (С 10 М 173/02, 125:20, 125:24, 133:08 133:04), С 10 N 40:20 / Р. Г. Шляшинский [и др.]; заявитель Химико-технолог. центр АН Беларуси. – № 950742; заявл. 26.06.95; опубл. 30.09.97 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1997. – № 3. – С. 94.

13. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов: пат. 7936 Респ. Беларусь, МПК7 С 10 М 173/02, (С 10 М 173/02, 125:20, 125:24, 133:04), С 10 Т 40:20 / А. Ю. Клюев [и др.]; заявитель ГНУ «Институт химии новых материалов». – № а 20020429; заявл. 21.05.02; опубл. 30.12.03 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2006. – № 2. – С. 90–91.

14. Флюс для низкотемпературной пайки: пат. 2089367 РФ, МКИ6 В 23 К 35/363 / Р. Г. Шляшинский [и др.]; заявитель Ин-т физ.-органич. химии АН БССР, Уренский з-д «Оргхим». – № 93013412/08; заявл. 16.03.93; опубл. 10.09.97 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1997. – № 25. – С. 212.

15. Флюс для низкотемпературной пайки: а. с. 1745478 СССР, МКИ5 В 23 К 35/363 / Р. Г. Шляшинский [и др.]; Ин-т физ.-органич. химии АН БССР, Науч.-производств. об-е Всесоюз. науч.-исслед., проектно-конструкторского и технолог. ин-та кабельной промышленности. – № 4808010/08; заявл. 13.02.90; опубл. 07.07.92 // Открытия. Изобрет. – 1992. – № 25. – С. 50–51.

16. Клей-расплав: пат. 1104 Респ. Беларусь, МКИ5 С 09 J 167/02 / Р. Г. Шляшинский [и др.]; Химико-технолог. центр АН Беларуси. – № 1883 А; заявл.

13.04.94; опубл. 14.03.96 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1996. – № 1. – С. 124–125.

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. Ю. Ключев [и др.]; заявитель ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси». – № а 20070195; заявл. 23.02.07; опубл. 30.10.08 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 5. – С. 88.

18. Способ получения antimicrobial и антикоррозионной добавки для пропитки кабелей: а. с. 1807051 СССР, МКИ С 07 D 209/48, С 23 F 11/14 / Р. Г. Шляшинский [и др.]; Ин-т физ.-органич. химии АН БССР, Науч.-производств. об-ние Всесоюз. науч.-исслед., проектно-конструкторского и технологич. ин-та кабельной промышленности, Белорус. технолог. ин-т им. С. М. Кирова. – № 4685332/04; заявл. 25.04.89; опубл. 07.04.93 // Открытия. Изобрет. – 1993. – № 13. – С. 84.

19. Способ получения лаковой смолы: пат. 2028356 РФ, МКИ С 09 F 1/04 / Р. Г. Шляшинский [и др.]; заявитель Ин-т физ.-органич. химии АН БССР, Науч.-производств. об-ние Всесоюз. науч.-исслед., проектно-конструкторского и технолог. ин-та кабельной промышленности, Белорус. технолог. ин-т им. С. М. Кирова. – № 4927810/05; заявл. 16.04.91; опубл. 09.02.95 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1995. – № 4. – С. 144–145.

20. Оптически прозрачный чувствительный к добавлению клей для поляризаторов: пат. 6717 Респ. Беларусь, МПК7 С 09 J 7/02, 133/08, 161/14 / В. Е. Агабеков [и др.]; заявитель ГНУ «Институт химии новых материалов». – № а 20010250; заявл. 16.03.01; опубл. 30.12.04 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2004. – № 4. – С. 147.

21. Праймер фосфатирующий для антикоррозионной защиты металлов: пат. 10704 Респ. Беларусь, МПК6 С 9 D 5/12, С 09 D 163/00 / Ю. Н. Жидков [и др.]; заявитель ГНУ «Институт химии новых материалов». – № а 20050247; заявл. 17.03.05; опубл. 30.12.06 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 3. – С. 105.

22. Композиция для антикоррозионного покрытия: пат. 2017771 РФ, МКИ С 09 D 5/08, С 09 D 163/02, С 09 D 155/04 / Р. Г. Шляшинский [и др.]; заявитель Ин-т физ.-органич. химии АН БССР, Уренский лесохимический завод. – № 4954424/05; заявл. 29.04.91; опубл. 15.08.94 // Офиц. бюл. / Ком. РФ по патентам и товар. знакам. – 1994. – № 15. – С. 79.

23. Флюс для низкотемпературной пайки: а. с. 1816613 СССР, МКИ5 В 23 К 35/363 / Р. Г. Шляшинский [и др.]; Ин-т физ.-органич. химии АН БССР, Уренский лесохимический завод. – № 4954498/08; заявл. 12.05.91; опубл. 23.05.93 // Открытия. Изобрет. – 1993. – № 19. – С. 33–34.

24. Способ получения фунгицидной добавки: пат. 15028 Респ. Беларусь, МПК6 А 01 N 33/02, С 09 D 193/04 / А. Ю. Ключев [и др.]; ОАО «Завод горного воска», ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси». – № а20091174;

заявл. 31.07.09; опубл. 30.04.11 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэ-лектуал. уласнасці. – 2011. – № 2 – С. 15–16.

25. Фунгицидный состав для пропитки древесины: пат. 16154 Респ. Беларусь, МПК В 27 К 3/34 / А. Ю. Клюев [и др.]; ОАО «Завод горного воска», ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси». – № а 20091175; заявл. 31.07.09; опубл. 30.04.11 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2011. – № 2 – С. 16–17.

26. Модельный состав для точного литья и способ его получения: пат. 18054 Респ. Беларусь, МПК В 22 С 7/02 / Р. В. Титенкова [и др.]; заявители ОАО «Завод горного воска», ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси». – № а 20120409; заявл. 21.03.12; опубл. 28.02.14 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2014. – № 1. – С. 76.

27. Исследование возможности использования модифицированной канифоли в модельных составах для точного литья / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Тр. БНТУ: химия, технология органич. веществ и биотехнология. – 2012. – № 4 (151) – С. 106–118.

28. Клеевая композиция для этикеток: пат. 10880 Респ. Беларусь, МПК С 09 J 189/00 / В. Е. Агабеков [и др.]; заявитель ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси». – № а 20050808; заявл. 08.08.05; опубл. 30.04.07 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 4. – С. 105.

29. Клеевая композиция для приклеивания бумажных этикеток: пат. 13217 Респ. Беларусь, МПК С 09 J 189/00, С 09 J 193/00 / В. Е. Агабеков [и др.]; заявитель ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси». – № а 20060922; заявл. 20.09.06; опубл. 30.04.08 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 3. – С. 89.

30. Клеевая композиция для этикеток: пат. 15374 Респ. Беларусь, МПК С 09 J 133/04, С 09 J 131/04 / В. Е. Агабеков [и др.]; заявитель ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси». – № а 20091459; заявл. 15.10.09; опубл. 30.06.11 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – № 1. – С. 114–115.

31. Флюс для пайки проводов с изоляцией: а. с. 1563082 СССР, МКИ В 23 К 35/363 / Р. Г. Шляшинский [и др.]; Ин-т физ.-органич. химии АН БССР, Всесоюз. науч.-исслед., проектно-конструкторский и технолог. ин-т кабельной промышленности. – № 4474603/31–27; заявл. 16.08.88. (Без права публикации в открытой печати.)

32. Клеевая композиция: пат. 2028358 РФ, МКИ С 09 J 111/00, 161/08 / А. Я. Валендо [и др.]; заявитель Ин-т физ.-органич. химии АН Беларуси, Науч.-производств. об-е Всесоюз. науч.-исслед., проектно-конструкторского и технологич. ин-та кабельной промышленности. – № 4790675/05; заявл. 30.02.90; опубл. 09.02.95 // Офіц. бюл. / Ком. РФ по патентам и тов. знакам. – 1995. – № 4. – С. 81.

33. Флюс для низкотемпературной пайки: а. с. 1489955 СССР, МКИ В 23 К 35/363 / Б. Г. Ударов [и др.]; заявитель Ин-т физ.-органич. химии АН БССР,

Науч.-производ. об-е Всесоюз. науч.-исслед. проектно-конструкторского и технолог. ин-та кабельной промышленности. – № 4327756/31–27; заявл. 13.11.87; опубл. 30.06.89 // Открытия. Изобрет. – 1989. – № 24. – С. 79.

34. Флюс для низкотемпературной пайки: пат. 1649 Респ. Беларусь, МКИ В 23 К 35/362 / А. Ю. Клюев [и др.]; заявитель Химико-технолог. центр Акад. наук Беларуси. – № 2473; заявл. 10.10.94; опубл. 30.03.97 / Афіц. бюл. / Нац. центр інтэлектуал. уласнасці. – 1997. – № 1. – С. 119.

35. Способ получения антимикробной и антикоррозийной добавки для пропитки кабелей: а. с. 1823434 СССР, МКИ С 07 С 233/02, С 23 F 11/14 / Р. Г. Шляшинский [и др.]; Ин-т физ.-органич. химии АН БССР, Науч.-производств. об-е Всесоюз. науч.-исслед., проектно-конструкторского и технолог. ин-та кабельной промышленности. – № 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» / А. Е. Израилев [и др.].