

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63434

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 22 g, 5/24

Zgłoszono: 26.VII.1962 (P 99 372)

Pierwszeństwo: 10.XI.1961 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C 09 d, 5/24

Opublikowano: 25.IX.1971

UKD

Właściciel patentu: Chemische Werke Witten G.m.b.H., Witten (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania powłok lakierowych do izolowania przewodów elektrycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania powłok lakierowych do izolowania przewodów elektrycznych.

Wiadomo, że do izolowania metalicznych przewodników stosuje się poliestry aromatyczne. Tego rodzaju liniowe hydroksypoliestry wytwarza się przez polikondensację kwasu tereftalowego, ewentualnie pochodnej tego kwasu mającej podstawnik przy grupie karbonylowej lub przy grupach karbonylowych, który może być łatwo wymieniony na grupę alkoksylową alkoholu i glikoli o wzorze $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, w którym n oznacza liczbę całkowitą 1—10, jak również przez polikondensację kwasu tereftalowego lub jego pochodnych i alifatycznego kwasu dwukarboksylowego, takiego jak kwas sebacynowy, i glikolu o wyżej wymienionym wzorze.

Proponowano również takie hydroksypoliestry żywicopodobne, które oprócz grup wodorotlenowych na końcach łańcucha, zawierają również grupy wodorotlenowe w łańcuchu. Związki takie otrzymuje się przez polikondensację kwasu tereftalowego i/lub kwasu izoftalowego lub pochodnych tych kwasów zawierających taki podstawnik przy grupie karbonylowej lub przy grupach karbonylowych, który może być łatwo wymieniony na grupę alkoksylową alkoholu, glikolu etylenowego i/lub glikoli oraz nasyconego alifatycznego, wielowodorotlenowego alkoholu, zawierającego co najmniej trzy grupy wodorotlenowe.

Wymienione liniowe hydroksypoliestry, jak politereftalany glikolu etylenowego, wykazują wady w zastosowaniu

2

jako lakiery do izolowania przewodów elektrycznych. Wskutek słabej rozpuszczalności tych hydroksypoliestrów w stosowanych powszechnie rozpuszczalnikach nie nadają się one do zastosowania w praktyce jako surowce do wyrobu lakierów elektroizolacyjnych. Można otrzymać wysokoprocentowe roztwory liniowych hydroksypoliestrów, modyfikowanych kwasem sebacynowym, jednak zawartość tego alifatycznego kwasu dwukarboksylowego jest wówczas tak duża, że termiczne i mechaniczne właściwości uzyskanych powłok są niezadowalające.

Hydroksypoliestry otrzymane z aromatycznego kwasu dwukarboksylowego lub jego pochodnych, glikolu i polialkoholu zawierającego więcej niż dwie grupy wodorotlenowe pozwalają wprawdzie na uzyskanie stosunkowo wysokoprocentowych roztworów do wytwarzania lakierów do izolowania przewodów, jednak otrzymane powłoki izolacyjne mają niezadowalające właściwości, mianowicie odporność na skoki temperatury, twardość, odporność na ścieranie i odporność na działanie rozpuszczalników.

Celem wynalazku jest wytworzenie powłok lakierowych do izolowania przewodów elektrycznych, nie wykazujących wymienionych wad powłok otrzymanych znanymi sposobami, a zwłaszcza odznaczających się odpornością na działanie wysokich temperatur z równoczesną odpornością na skoki temperatury.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że lakierowe powłoki elektroizolacyjne, wytworzone na przewodach elektrycznych, mają szczególnie dobre właściwości mechaniczne i elektryczne, jeśli zostaną wytworzone przez przeprowa-

dzenie przewodu przez środek powlekający składający się z 5—60 części wagowych liniowego hydroksypoliestru A o współczynniku lepkości wyższym od 0,5 z 95—40 części wagowych poliestru B, który ma grupy wodorotlenowe w łańcuchu i na końcu łańcucha, oraz ewentualnie z rozpuszczalników organicznych, a następnie przez strefę utwardzenia, ewentualnie z dodatkiem utwardzacza.

Liniowy hydroksypoliestr A wytwarza się z kwasu tereftalowego, ewentualnie w mieszaninie z kwasem izoftalowym i glikolu etylenowego. Poliestr B, mający grupy wodorotlenowe w łańcuchu i na końcu łańcucha, wytwarza się z kwasu tereftalowego i/ albo kwasu izoftalowego lub pochodnych tych kwasów zawierających przy grupie karbonylowej lub przy grupach karbonylowych taki rodnik, który może być łatwo wymieniony na grupę alkoksylową alkoholu, korzystnie niższych estrów alkilowych albo chlorków kwasowych glikolu etylenowego i nasyconego polialkoholu zawierającego co najmniej 3 grupy wodorotlenowe.

Otrzymane w ten sposób powłoki są w szczególności odporne na działanie wysokich temperatur stałych oraz odporne na skoki temperatury, przy czym uzyskane wyniki nie stanowią średniej właściwości poszczególnych składników. Zanikają niekorzystne właściwości składników, z których składnik A nie jest odporny na działanie wysokiej temperatury, natomiast składnik B nie jest odporny na skoki temperatury. W porównaniu ze znanymi powłokami z żywicy tereftalanowych otrzymane powłoki wykazują również znacznie większą odporność na ścieranie oraz na działanie rozpuszczalników.

Do mieszania poliestrów, stosowanych do wytwarzania powłok izolacyjnych na przewodach elektrycznych według wynalazku dodaje się ewentualnie środki utwardzające i sieciujące, np. kaprylan cynku, ołowiu, tytanian czterobutyłowy itp.

Mechaniczne i elektryczne właściwości powłok poliestrowych, stosowanych jako materiał izolacyjny do przewodników elektrycznych, zależą w sposób decydujący od ciężaru cząsteczkowego użytych liniowych składników hydroksypoliestrowych. Dodatek takiego hydroksypoliestru liniowego o zbyt niskim ciężarze cząsteczkowym do żywicy tereftalanowej, zawierającej grupy wodorotlenowe na końcu i w środku łańcucha, nie powoduje praktycznie zmiany właściwości powłok wytworzonych z wymienionej żywicy.

Utworzono np. homologiczny szereg liniowych hydroksypoliestrów, wytworzonych na podstawie kwasu tereftalowego i izoftalowego w stosunku molowym 1:1 i glikolu etylenowego, o różnych ciężarach cząsteczkowych, wyrażonych współczynnikiem lepkości $[Z_\eta]_{c=1}$ i dodawano je każdorazowo do tej samej żywicy tereftalanowej, mającej grupy wodorotlenowe na końcu i w środku łańcucha, wytworzonej na podstawie kwasu tereftalowego, glikolu etylenowego i gliceryny. Do oznaczenia współczynnika lepkości $[Z_\eta]_{c=1}$ stosowano roztwory zawierające 1% wagowy polimeru w mieszaninie 60 części wagowych fenolu i 40 części wagowych czterochloroetanu.

Pomiar czasu przepływu roztworu t_1 i czasu przepływu rozpuszczalnika t_0 , np. przez wiskozymetr Ostwala, w temperaturze 25°C, pozwala obliczyć lepkość właściwą według równania $\eta = \frac{t_1}{t_0} - 1$. Zredukowaną do stę-

żenia $c = 1$ g/100 ml wartość lepkości właściwej określa się jako współczynnik lepkości $[Z_\eta]_{c=1}$.

Mieszaniny poliestrów, składających się z hydroksypoliestrów liniowych o różnym ciężarze cząsteczkowym i dodanej każdorazowo żywicy tereftalanowej o takiej samej budowie, zawierającej grupy wodorotlenowe na końcu i w środku łańcucha, po wypaleniu na przewodach miedzianych w porównywalnych warunkach, z dodatkiem tytanianu czterobutyłowego jako środka sieciującego, wykazują dopiero wówczas wyraźne polepszenie odporności na skoki temperatury i odporności na ścieranie, jeżeli współczynnik lepkości liniowego hydroksypoliestru jest wyższy od 0,5. Natomiast dodatek hydroksypoliestrów o niższym ciężarze cząsteczkowym nie prowadzi do polepszenia tych właściwości powłok.

Wielocząsteczkowe liniowe hydroksypoliestry A, stosowane w sposobie według wynalazku, wytwarza się z glikolu etylenowego i 100—40 części wagowych kwasu tereftalowego oraz 0—60 części wagowych kwasu izoftalowego, korzystnie 70—50 części wagowych kwasu tereftalowego i 30—50 części wagowych kwasu izoftalowego. Otrzymuje się wówczas hydroksypoliestry, które w kompozycji według wynalazku prowadzą do uzyskania układu lakierów o szczególnie dużej trwałości w czasie składowania.

Wytwarzanie liniowych hydroksypoliestrów A prowadzi się w znany sposób, np. przez przeestryfikowanie (alkoholizę) estrów jedno- lub dwualkilowych kwasu tereftalowego i ewentualnie izoftalowego, do których można ewentualnie dodawać wolny kwas tereftalowy i izoftalowy, i następną polikondensację, ewentualnie z zastosowaniem katalizatorów, takich jak tlenek ołowiu, tlenek antymonu, octan kadmu, octan cynku, tytanian butylu itp., albo ich mieszanin, w temperaturze 240—300°C i pod zmniejszonym ciśnieniem do 0,01 Tr.

Stosowane w sposobie według wynalazku hydroksypoliestry B, zawierające grupy wodorotlenowe w łańcuchu i na końcu łańcucha, wytwarza się z 1—2,44 moli kwasu tereftalowego, 0,6—1,84 mola glikolu etylenowego i 0,3466—1,1733 mola nasyconego alifatycznego wielowodorotlenowego alkoholu, zawierającego co najmniej 3 grupy wodorotlenowe, korzystnie gliceryny.

Korzystnie stosuje się poliestr B, wytworzony ze 100—50 części wagowych kwasu tereftalowego i 50—100 części wagowych kwasu izoftalowego, zwłaszcza ze 100 części wagowych kwasu tereftalowego, glikolu i polialkoholu zawierającego co najmniej 3 grupy wodorotlenowe.

Hydroksypoliestry B wytwarza się w znany sposób, np. przez przeestryfikowanie i polikondensację 45% wagowych tereftalanu dwumetyllu, 33% wagowych glikolu etylenowego i 22% wagowych gliceryny. Zamiast tereftalanu dwumetylu można stosować również inne estry dwu- albo jednoalkilowe kwasu tereftalowego i/ lub izoftalowego. Można także stosować wolny kwas tereftalowy i/ lub kwas izoftalowy, zamiast gliceryny lub wraz z gliceryną można stosować również inne nasycone polialkohole, zawierające co najmniej 3 grupy wodorotlenowe, np. 1,1,1-trójmetylopropan, 1,1,1-trójmetyloetan, pentaerytryt, sorbit, mannit, dwuglicerynę, dwupentaerytryt itp.

W celu otrzymania tych hydroksypoliestrów, zawierających również grupy wodorotlenowe w łańcuchu, ogrzewa się składniki reakcyjne w odpowiedniej temperaturze

przeestryfikowania 180—220°C z dodatkiem ftalanu alkilu, ewentualnie stosując katalizatory przeestryfikowania, takie jak tlenek ołowiu, octan cynku itp., i po usunięciu alkanolu i ewentualnym dodaniu katalizatora polikondensacji, np. tlenku antymonu, tytanianu butylu itp., prowadzi się kondensację w temperaturze 220—280°C, ewentualnie pod zmniejszonym ciśnieniem wynoszącym maksymalnie 50 Tr, aż do uzyskania współczynnika lepkości 0,08—0,25.

Mieszaniny żywic poliestrowych według wynalazku rozpuszczają się dobrze w fenolu, krezolach, ksylenach, w octanie metyloglikolu, w alkoholu dwuacetonowym itd. lub w odpowiednich mieszaninach tego rodzaju rozpuszczalników. W niektórych przypadkach możliwe jest zastosowanie rozpuszczalników rozcieńczających, takich jak benzen, solvent-nafta. Jako lakiery do wytwarzania powłok do izolowania przewodów elektrycznych zależnie od grubości przewodu stosuje się zwykle roztwory, zawierające 20—50% wagowych, korzystnie 30—40% wagowych substancji stałej.

W celu przyspieszenia utwardzania błony lakierowej dodaje się ewentualnie soli kwasów organicznych i metali, takich jak cynku, ceru, cyrkonu, antymonu, magnezu, sodu manganu, kobaltu lub ołowiu, alkoholany sodu, magnezu, glinu albo związki tytanu, glinu, krzemu lub boru, zwłaszcza organiczne estry kwasu tytanowego, np. monomerowy tytanian czterobutyłowy albo jego produkty polimeryzacji. Tytaniany organiczne stosuje się w ilości 0,5—8% wagowych w przeliczeniu na substancję stałą, korzystnie 1—2% wagowych tytanianu czterobutyłowego.

Powłoki lakierowe wytwarza się sposobem według wynalazku, przeprowadzając przewód elektryczny wielokrotnie przez jeden z wyżej opisanych roztworów żywicy za pomocą znanych pionowych lub poziomych urządzeń do pokrywania przewodów z taką prędkością i w takiej temperaturze, aby uzyskać optymalne utwardzenie utworzonej powłoki. Korzystnie prędkość ta wynosi 4—10 m/min, przy czym przewód elektryczny przeprowadza się przez strefę utwardzania w temperaturze 380—470°C.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek.

Przykład I. Hydroksypoliester liniowy A wytwarza się w następujący sposób: 1,0 mol tereftalanu dwumetylu, 1,0 mol izoftalanu dwumetylu, 4,0 mole glikolu etylenowego, 0,0005 mola octanu cynku ogrzewa się w atmosferze azotu w mieszalniku w temperaturze 160—195°C do momentu, gdy zostanie zakończone odszczepianie metanolu. Następnie miesza się dalej, zmniejszając stopniowo ciśnienie do 0,3 Tr, ogrzewa mieszaninę do temperatury 280°C i prowadzi kondensację do osiągnięcia współczynnika lepkości 0,83.

Poliester B, zawierający grupy wodorotlenowe na końcu i w środku łańcucha, wytwarza się w następujący sposób: 2,2 mola tereftalanu dwumetylu, 1,0 mol gliceryny, 1,5 mola glikolu etylenowego, 0,00037 mola tlenku ołowiu ogrzewa się w mieszalniku w atmosferze azotu w temperaturze 180—190°C do momentu, gdy zostanie zakończone odszczepianie metanolu. Następnie ogrzewa się do temperatury 250°C i polikondensację przerywa się po osiągnięciu współczynnika lepkości 0,15. Czas przepływu roztworu krezolowego o zawartości 25% substancji stałej w temperaturze 20°C w wiskozymetrze o średnicy 4 mm wynosi 90—100 sekund.

Do pokrywania przewodu miedzianego o średnicy 0,6 mm stosuje się lakier, oznaczony liczbą 10243 w

następującym składzie: 35,0 części wagowych poliestru B, 9,0 części wagowych poliestru A i 0,7 części wagowych spolimeryzowanego tytanianu butylowego rozpuszcza się w 62,0 częściach wagowych krezolu i 23,5 częściach wagowych solvent-nafty.

Wypalanie lakieru prowadzi się przez prędkości przesuwania przewodu 4,5 m/min w temperaturze 450°C za pomocą znanego poziomego urządzenia do pokrywania przewodów, zaopatrzonego w piec o długości 3 m. Po 6 przejściach bada się właściwości powłoki otrzymanej z lakieru oznaczonego liczbą 10243. Wyniki porównuje się z właściwościami powłok, otrzymanych z lakieru, oznaczonych liczbą 1022. Lakier ten zawiera jedynie zwykle poliestry, zawierające grupy wodorotlenowe w łańcuchu i na końcu łańcucha. Składa się on z 35,0 części wagowych poliestru B, 0,7 części wagowych spolimeryzowanego tytanianu butylu, 41,0 części wagowych krezolu, 23,3 części wagowych solvent-nafty.

Uzyskuje się powłoki o następujących właściwościach:

Powłoka z lakieru	1022	10243
Grubość warstwy	50 μm	50 μm
Twardość początkowa według DIN 4653	3—4 H	3 H
Twardość po składowaniu w rozpuszczalnikach w ciągu 30 min w temperaturze 50°C według DIN 46453:		
w alkoholu etylowym	2—3 H	2—3 H
w benzenie	2—3 H	H
w toluenie	3—4 H	2 H
w trójchloroetylenie	B—H	2 B
w octanie butylu	3—4 H	2 H
w wodzie	2—3 H	2 H
Odporność na zerwanie i zwijanie lakierowanego drutu rozciągniętego aż do zerwania i nawiniętego na rdzeń o średnicy 0,4 mm	całkowicie popękany	3 pęknięcia
Starzenie się zwojów w temperaturze 200°C według DIN 46453:		
po 24 godzinach	25%	50%
po 48 godzinach	15%	50%
Odporność na skoki temperatury według DIN 46453, 15 min w temperaturze 180°C:		
wydłużenie 35%	20 pęknięć	6 pęknięć
wydłużenie 50%	miejsca zerwane	nico łuskowaty
Temperatura mięknięcia według DIN 46453	310°C	285°C
Odporność na ścieranie według NEMA: MW-55-1955	48	70

Przykład II. Do pokrywania przewodu miedzianego o średnicy 6 mm stosuje się roztwór oznaczony liczbą 11243, złożony z 35,0 części wagowych poliestru B według przykładu I, 15,0 części wagowych poliestru A według przykładu I, 4,0 części wagowych spolimeryzowanego tytanianu butylowego, 76,0 części wagowych krezolu i 23,5 części wagowych solwent-nafty.

Wypalanie przeprowadza się w temperaturze 450°C przy prędkości przesuwania drutu 4,5 m/min w znanym poziomym urządzeniu do pokrywania przewodów, zaopatrzonym w piec o długości 3 m. Po 6 przejściach oznacza się właściwości powłoki lakierowej i porównuje z powłoką otrzymaną z lakieru oznaczonego liczbą 1022, który składa się z poliestru, zawierającego także grupy wodorotlenowe w łańcuchu, zatem wytworzonego jedynie na podstawie żywicy B.

Powłoka z lakieru	1022	11243
Grubość warstwy	50 µm	50 µm
Twardość początkowa według DIN 46453	3—4 H	4 H
Twardość po składowaniu w rozpuszczalnikach w ciągu 30 min w temperaturze 50°C według DIN 46453:		
w alkoholu etylowym	2—3 H	4 H
w benzenie	2—3 H	2—3 H
w toluenie	3—4 H	3—4 H
w trójchloroetylenie	B—H	3 B
w octanie butylu	3—4 H	3—4 H
w wodzie	2—3 H	3—4 H
Odporność na zerwanie i zwijanie lakierowanego drutu rozciągniętego aż do zerwania i nawiniętego na rdzeń o średnicy 0,4 mm	całkowicie popękany	dobry
Starzenie się zwojów w temperaturze 200°C według DIN 46453:		
po 24 godzinach	25 %	50 %
po 48 godzinach	15 %	50 %
Odporność zwojów na skoki temperatury według DIN 46453, 15 min w temperaturze 180°C: wydłużenie 35% (nawinięcie na podwójny rdzeń)	20 pęknięć	dobry
Wydłużenie 50% (nawinięcie na pojedynczy rdzeń)	miejsca zerwane	kilka pęknięć punktowych
Temperatura mięknięcia według DIN 46453	310°C	310°C
Odporność na ścieranie według NEMA: MW-55-1955	48	90

Przykład III. Do pokrywania przewodu miedzianego o średnicy 0,6 mm stosuje się roztwór oznaczony liczbą 12243 złożony z 35,0 części wagowych poliestru B według przykładu I, 15,0 części wagowych poliestru A o współczynniku lepkości 0,45, 0,7 części wagowych spolimeryzowanego tytanianu butylowego, 76,0 części wagowych krezolu, 23,5 części wagowych solwent-nafty.

Wypalanie prowadzi się w temperaturze 450°C przy prędkości przesuwania drutu 4,5 m/min w znanym poziomym urządzeniu do pokrywania przewodów o długości pieca 3 m. Po 6 przejściach oznacza się właściwości powłoki lakierowej i porównuje z powłoką otrzymaną z lakieru zawierającego znany poliestr, który ma grupy wodorotlenowe w łańcuchu, zatem oparty na poliestrze B.

Powłoka z lakieru	1022	12243
Grubość warstwy	50 µm	50 µm
Twardość początkowa według DIN 46453	3—4 H	3—4 H
Twardość po składowaniu w rozpuszczalnikach w ciągu 30 min w temperaturze 50°C według DIN 46453:		
w alkoholu etylowym	2—3 H	3 H
w benzenie	2—3 H	2 H
w toluenie	3—4 H	3—4 H
w trójchloroetylenie	B—H	2 B
w octanie butylu	3—4 H	3 H
w wodzie	2—3 H	3 H
Odporność na zerwanie i zwijanie lakierowanego drutu rozciągniętego do zerwania i nawiniętego na rdzeń o średnicy 0,4 mm	całkowicie popękany	całkowicie popękany
Starzenie się zwojów w temperaturze 200°C według DIN 46453:		
po 24 godzinach	25 %	15 %
po 48 godzinach	15 %	15 %
Odporność zwojów na skoki temperatury według DIN 46453, 15 min w temperaturze 180°C: wydłużenie 35% (nawinięcie na podwójny rdzeń)	20 pęknięć	34 pęknięcia
wydłużenie 50% (nawinięcie na pojedynczy rdzeń)	miejsca zerwane	całkowicie złuszczony
Temperatura mięknięcia według DIN 46453	310°C	290°C
Odporność na ścieranie według NEMA: MW-55-1955	48	70

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania powłok lakierowych do izolowania przewodów elektrycznych, **znamienny tym**, że przewód przeprowadza się przez środek powlekający, składający się z 5—60 części wagowych liniowego hydroksypoliestru A o współczynniku lepkości wyższym od 0,5, wytworzonego z kwasu tereftalowego, ewentualnie w mieszaninie z kwasem izoftalowym, i glikolu etylenowego, z 95—40 części wagowych poliestru B, który zawiera grupy wodorotlenowe w łańcuchu i na końcu łańcucha, wytworzonego z kwasu tereftalowego i/albo kwasu izoftalowego lub pochodnych tych kwasów, zawierających przy grupie karbonylowej lub przy grupach karbonylowych taki rodnik, który może być łatwo wymieniony na grupę alkoksylową alkoholu, korzystnie niższych estrów alkilowych albo chlorków kwasowych, glikolu etylenowego i nasyconego polialkoholu zawierającego co najmniej 3 grupy wodorotlenowe, oraz ewentualnie z rozpuszczalników organicznych, a następnie przez strefę utwardzania, ewentualnie z dodatkiem utwardzacza.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się środek powlekający, w skład którego wchodzi poliester A wytworzony z glikolu etylenowego i 100—40 części wagowych kwasu tereftalowego oraz 0—60 części wagowych kwasu izoftalowego, korzystnie 70—50 części

wagowych kwasu tereftalowego i 30—50 części wagowych kwasu izoftalowego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się środek powlekający, w skład którego wchodzi poliester B, wytworzony z 1—2,44 moli kwasu tereftalowego, 0,6—1,84 mola glikolu etylenowego i 0,3466—1,1733 mola nasyconego alifatycznego wielowodorotlenowego alkoholu, zawierającego co najmniej 3 grupy wodorotlenowe, korzystnie gliceryny.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się środek powlekający, w skład którego wchodzi poliester B, wytworzony ze 100—50 części wagowych kwasu tereftalowego i 50—100 części wagowych kwasu izoftalowego, korzystnie ze 100 części wagowych kwasu tereftalowego, glikolu i polialkoholu zawierającego co najmniej 3 grupy wodorotlenowe.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że przewód elektryczny przeprowadza się przez środek powlekający i następnie przez strefę utwardzania, w której temperatura wynosi co najmniej 380°C, z prędkością 4—10 m/min.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że do środków powlekających jako utwardzacze dodaje się tytaniany organiczne w ilości 0,5—8% wagowych w przeliczeniu na substancję stałą, korzystnie 1—2% wagowych tytanianu czterobutylowego.