

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

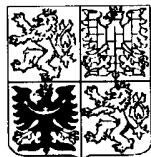
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 797-97

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **17. 03. 97**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13. 01. 99**  
(Věstník č. 1/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 09 C 1/36**  
**C 01 G 23/047**

(71) Přihlášovatel:

PRECHEZA A. S., Přerov, CZ;  
VYSOKÁ ŠKOLA  
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE,  
Praha, CZ;

(72) Původce:

Šrank Zlatko Ing. CSc., Praha, CZ;  
Křížala Josef Ing. CSc., Napajedla, CZ;  
Mastný Libor Ing. CSc., Praha, CZ;  
Prusek František Ing., Přerov, CZ;  
Goebel Adolf Ing., Přerov, CZ;  
Till Jirí Ing., Přerov, CZ;  
Balcárek Jan Ing., Přerov, CZ;  
Štěpničková Alice Ing., Bystrice pod  
Hostýnem, CZ;  
Šimeček Karel Ing., Přerov, CZ;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob provedení anorganické povrchové  
úpravy titanové běloby**

(57) Anotace:

Způsob spočívá v tom, že se postupně provádějí následující kroky: /a/ příprava suspenze pomletého kalcinátu titanové běloby a úprava pH na hodnotu 8,0 až 10,5, /b/ vyhřátí suspenze na teplotu 50 až 70°C, /c/ současné nebo střídavé dávkování zásaditých a kyselých činidel tak, aby pH suspenze po celou dobu dávkování nepřekročilo rozmezí pH 6,5 až 10,5 a s výhodou bylo udržováno na konstantní hodnotě 8,5, /d/ po skončení dávkování činidel úprava pH na hodnotu 6,5 až 7,0, /e/ prodleva 60 až 120 min., /f/ úprava pH na 7,0 až 7,4, /g/ filtrace a promytí povrchově upraveného pigmentu a /h/ vytvrzení a stabilizace struktury částic pigmentu vystavením teplotě vyšší než 150°C. Vymezené pH se udržuje současným nebo střídavým přidáváním kyselých a zásaditých složek. kyselými

složkami se rozumí vodné roztoky síranů titanylu, zirkonylu, zirkoničitého, yttritého a hořečnatého, zásaditými složkami jsou roztoky hlinitanu sodného a křemičitanu sodného.

CZ 797-97 A3

## Způsob provedení anorganické povrchové úpravy titanové běloby

### Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je způsob provedení anorganické povrchové úpravy titanové běloby rozpustnými solemi titanu a hliníku a případně též křemíku, zirkonia, yttria a hořčíku.

### Dosavadní stav techniky

Úprava povrchu titanové běloby je důležitá technologická operace, která může zásadním způsobem ovlivnit vlastnosti tohoto široce používaného pigmentu. Obvykle se povrch částic nejprve modifikuje anorganickými látkami a poté se ještě nanáší jedna nebo více organických látek. Anorganickými povrchovými úpravami se dosahuje především zlepšení pigmentových charakteristik, jako je např. vysoká schopnost rozptylu světla v některých nátěrových systémech či odolnost vůči povětrnostním vlivům, organické povrchové úpravy vedou hlavně ke zlepšení zpracovatelských vlastností, např. snadnější dispergovatelnosti v pojivech, resp. v plastech.

Anorganická povrchová úprava se v praxi provádí tak, že nejprve se za přídavku vhodného dispergačního činidla připraví suspenze pomletého kalcinátu titanové běloby, která se ještě může podrobit takzvanému mokrému mletí, a poté se k ní přidávají vodné roztoky činidel, kterými se povrchová úprava provádí. Změnou pH potom dojde k hydrolyze a k vysrážení hydratovaných oxidů na povrch částic titanové běloby, kde vytvoří jednu nebo více vrstev.

Problematikou fotoaktivity titanové běloby se zabývá celá řada odborných prací (např. U. Gesenhues: Oberflächenbau und photochemische Aktivität verschieden stark calcinierter Rutil-Pigmente, Farbe+Lack 1994 (4), str. 244 - 248), jejichž závěry jsou jednoznačné v tom, že tento jev se dá potlačit dokonalým a nepropustným pokrytím částic  $\text{TiO}_2$  vhodnou anorganickou povrchovou úpravou.

Vlastnosti povrchové úpravy z hlediska její struktury a úplnosti částic značně závisí na rychlosti srážení složek povrchové úpravy. Jak ukazují údaje v literatuře (U. Gesenhues: Bedeckungsgrad und Photoaktivität anorganisch nachbehandelter  $\text{TiO}_2$ -Pigmente, Farbe+Lack 1988 (3), str. 184 - 189), je-li srážení příliš rychlé, což bývá obvyklé nejen při rychlém přídavku činidel, ale i při velkém kolísání pH během procesu, nestačí se činidla dostat až k povrchu částic  $\text{TiO}_2$ , a dochází k srážení mimo pigment. Takto vzniklá zárodečná centra pak vedou nejen k dalšímu srážení mimo částice pigmentu a tak k jejich neúplnému pokrytí, ale navíc svojí reaktivitou vedou ke vzniku aglomerátů, které se v dalších fázích výroby nedaří rozbít.

Je zřejmé, že pokud dochází k velkým a prudkým změnám pH během procesu srážení jednotlivých přísad, dochází k jejich zpětnému rozpouštění a při dalších změnách pH opět k jejich vysrážení. Jednou z možných metod posouzení kvality pokrytí částic pigmentu je i sledování přírůstků  $Al^{3+}$  (pochází z vrstvy povrchové úpravy) a  $Ti^{4+}$  (pochází z původně nechráněného nebo leptáním obnaženého povrchu pigmentové částice) do roztoku při leptání koncentrovanou kyselinou sírovou. Takové testy (V. Gesenhues: Bedeckungsgrad und Photoaktivität anorganisch nachbehandelter  $TiO_2$ -Pigmente, Farbe+Lack 1988 (3), str. 184-1890) přinesly i jeden důležitý závěr pro technologii povrchové úpravy. Fakt, že obsah  $Al^{3+}$  ve výluhu dosáhne zpočátku maximální hodnoty a pak samovolně a velmi rychle minutu po minutě klesá, se dá vysvětlit pouze samovolným opětovným srážením. Vzhledem k tomu, že obsah  $Ti^{4+}$  ve výluhu s časem trvale a rovnoměrně roste, je zřejmé, že sloučeniny hliníku se nesrážejí na povrchu pigmentových částic (v takovém případě by se muselo rozpouštění  $Ti^{4+}$  o něco zpomalit v důsledku snížení plochy  $TiO_2$  přístupné kyselině) nýbrž do prostoru mezi ně. Velké změny pH obvyklé při stávajících postupech tedy snižují úroveň dosaženého pokrytí částic pigmentu.

### Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je způsob provedení anorganické povrchové úpravy titanové běloby vyznačený tím, že se postupně provádějí následující kroky: (a) příprava suspenze pomletého kalcinátu titanové běloby a úprava pH, (b) vyhřátí suspenze na 50 až 70 °C, (c) současné nebo střídavé dávkování zásaditých a kyselých činidel tak, aby pH suspenze po celou dobu dávkování nepřekročilo rozmezí pH 7,0 až 10,5, s výhodou bylo udržováno na konstantní hodnotě 8,5, (d) úprava pH na 6,5 (po skončení dávkování činidel), (e) prodleva 60 až 120 min., (f) úprava pH na 7,0 až 7,4, (g) filtrace a promytí anorganicky povrchově upraveného pigmentu a (h) vytvrzení a stabilizace povrchové struktury částic pigmentu vystavením teplotě vyšší než 150 °C.

Při provádění anorganické povrchové úpravy podle vynálezu se vychází ze suspenze povrchově neupraveného pigmentu, tj. kalcinátu titanové běloby pomletého na suchých mlýnech, o koncentraci 300 až 400 g  $TiO_2/1$ . Před vlastním zahájením povrchové úpravy je vhodné suspenzi pomlít na mokřých mlýnech. Pro tento účel se suspenze pigmentu připravuje koncentrovanější (600 až 700  $TiO_2/1$ ) za přídavku vhodného dispergačního činidla nejčastěji na bázi polyfosforečnanu či polyakrylátu. Pomletá suspenze se poté naředí na výše uvedené hodnoty.

Připravená suspenze se vyhřeje na teplotu 50 až 70 °C a upraví se její pH na hodnotu 8,0 až 10,5. Zvýšená teplota se udržuje po celou dobu provádění povrchové úpravy. Důvodem je urychlení chemických reakcí a fyzikálních pochodů probíhajících při ukládání hydratovaných oxidů na povrch částic pigmentu.

Vlastní anorganická povrchová úprava titanové běloby spočívá v tom, že se do vyhřáté suspenze dávkuje roztoky jednotlivých činidel, z nichž se hydrolytickým štěpením vylučují hydratované oxidy a ukládají se na povrch částic pigmentu. V průběhu celého procesu povrchové úpravy se pH udržuje v rozmezí 6,5 až 10,5, s výhodou na konstantní hodnotě 8,5. Jako činidla se používají rozpustné soli titanylu, zirkonylu, hlinitanů, křemičitanů, hlinité, zirkoničité a yttrití a/nebo hořečnaté soli.

Rozpustnou sloučeninou titanu je síran titanylu, u zirkonia může být použita kterákoliv rozpustná zirkonylová nebo zirkoničitá sůl se síranovým aniontem, rozpustnými sloučeninami yttritími a hořečnatými jsou dusičnan a/nebo chlorid a/nebo síran. Jako rozpustné sloučeniny hliníku je možno použít hlinitan sodný a/nebo síran hlinitý. Jako zdroj oxidu křemičitého je nejvhodnější křemičitan sodný.

Vymezené pH se udržuje současným nebo střídavým přidáváním kyselých a zásaditých složek. Kyselými složkami se rozumí vodné roztoky síranů titanylu, zirkonylu, zirkoničitého, yttritího a hořečnatého, zásaditými složkami jsou roztok hlinitanu sodného a křemičitanu sodného. Pokud nepostačuje acidita nebo alkalita příslušné složky k udržení požadovaného pH a pro menší korekce hodnoty pH je možno použít podle potřeby roztoku kyseliny sírové nebo hydroxidu sodného. Po provedené anorganické povrchové úpravě se povrchově upravený pigment odfiltruje, promyje a poté se povrchová struktura částic vytvrdí a stabilizuje vystavením teplotě vyšší než 150 °C.

Ochranná vrstva kolem částic titanové běloby podle vynálezu sestává nejméně ze dvou vrstev hydratovaných oxidů v krystalické a/nebo amorfní formě. Ve vnitřní vrstvě jsou obsaženy oxidy titaničité, vysrážené ze síranu titanylu, a hlinitý, pocházející z hlinitanu sodného. U titanových bělob se zvýšenou odolností pak i oxidy zirkoničité a yttrití a/nebo hořečnatý. Základní ochrannou vrstvu kolem částic titanové běloby lze případně obohatit též o oxid křemičitý jeho vysrážením z roztoku rozpustného křemičitanu, čímž se dále zvýší trvanlivost povrchové úpravy a odolnost vůči ultrafialovému záření. Poněkud se tím však zhorší optické vlastnosti zejména lesk nátěru. Vnější vrstva kolem částic titanové běloby je vždy vytvořena vysrážením oxidu hlinitého na ochrannou vrstvu uvedených oxidů z rozpustných solí hliníku. Ta zlepšuje zejména lesk a další optické charakteristiky tohoto pigmentu.

Titanová běloba podle vynálezu vyniká vysokou odolností vůči povětrnostním vlivům, zejména vůči ultrafialovému záření. Je to dáno tím, že vytvořený ochranný obal kolem částic titanové běloby je kompaktní a mimořádně pevný. V důsledku toho, že se při srážení jednotlivých činidel udržuje úzké rozmezí pH, s výhodou na konstantní hodnotě pH 8,5, dochází k dokonalému pokrytí částic a zamezuje se i následnému rozpouštění povrchové úpravy a jejímu zpětnému vysrážení

mezi pigmentové částice. Dokladem toho je především nízká fotoaktivita a delší trvanlivost nátěrů pigmentovaných touto titanovou bělobou.

Dále popsané příklady provedení ilustrují, avšak nikterak neomezují rozsah předmětu vynálezu.

## Příklady provedení

### Příklad 1

Nejprve se, za přídavku 0,2 hmotn. % hexametafosforečnanu sodného (vztaženo na  $\text{TiO}_2$ ) připraví vodná suspenze pomletého kalcinátu titanové běloby o koncentraci 350 g  $\text{TiO}_2$ /l. Suspenze má hodnotu pH 9,0. Potom se připravená suspenze vyhřeje na 60 °C. Po dosažení uvedené teploty se do reakční směsi začne přidávat roztoku síranu titanylu. Jakmile pH reakční směsi dosáhne hodnotu 6,5, dávkování se přeruší a začne se přidávat roztok křemičitanu sodného tak dlouho, až pH vystoupí na hodnotu 10,5. V tom okamžiku se dávkování roztoku přeruší a opět se začne dávkovat roztok síranu titanylu až pH poklesne na 6,5. Toto střídavé přidávání kyselé a zásadité složky se opakuje až do spotřebování vypočteného množství křemičitanu. Toho se použije takové množství, aby v konečném produktu byl obsah  $\text{SiO}_2$  1,0 % hmotn.. Potom následuje prodleva 60 min. Zbylé množství síranu titanylu se potom střídavě vydávkuje s roztokem hlinitanu sodného. Množství činidla se volí tak, aby výsledný produkt obsahoval 1,0 % hmotn.  $\text{TiO}_2$  pocházejícího ze síranu titanylu. Hodnota pH se stále udržuje v mezích 6,5 až 10,5. Po spotřebování roztoku síranu titanylu se opět udělá prodleva 60 min. Dále se střídavě dávkuje roztok síranu hlinitého s hlinitanem sodným, přičemž pH se stále udržuje v udaných mezích. Množství hlinitanu sodného a síranu hlinitého se volí takové, aby ve výsledném produktu pocházelo 2,0 % hmotn.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z hlinitanu a 1,0 % hmotn.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ze síranu. Po vydávkování všech činidel se pH reakční směsi upraví na 6,5 a udělá se 60 min. prodleva, aby se dokončily probíhající reakce. Poté se přídavkem roztoku hydroxidu sodného pH zvýší na 7,0 až 7,4 a suspenze se nechá ještě 120 min. stát. Povrchově upravená titanová běloba se pak zfiltruje, dokonale promyje demineralizovanou vodou, vysuší a pomele v parním tryskovém mlýnu.

Vyrobený produkt obsahoval 0,983 % hmotn.  $\text{SiO}_2$  a 2,98 % hmotn.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Příklad 2

Do připravené a vyhřáté suspenze podle příkladu 1 se začne dávkovat síran titanylu. Současně se však dávkuje roztok hlinitanu sodného tak, aby pH reakční směsi bylo stále 8,5. Množství síranu titanylu se volí tak, aby výsledný produkt obsahoval 1,0 % hmotn.  $\text{TiO}_2$  pocházejícího ze síranu titanylu. Po vydávkování síranu titanylu se ihned začne dávkovat směs roztoků síranu zirkoničitého a yttritického současně s roztokem hlinitanu sodného. Přitom se pH stále udržuje na 8,5. Volí se

takové množství síranu zirkoničitého a yttritího, aby ve výsledném produktu bylo obsaženo 0,4 % hmotn.  $ZrO_2$  a 0,02 % hmotn.  $Y_2O_3$ . Po vydávkování vypočteného množství výše uvedené směsi síranů se pH upraví na 6,5 až 7,0 a následuje 60 min. prodleva na dokončení probíhajících reakcí. Dále se do reakční směsi současně dává roztok hlinitanu sodného a síranu hlinitého, jichž se použije takové množství, aby ve výsledném produktu pocházelo 2,0 % hmotn.  $Al_2O_3$  z hlinitanu a 1,0 % hmotn.  $Al_2O_3$  ze síranu. Po vydávkování všech činidel se pH reakční směsi upraví na 6,5 a udělá se 60 min. prodleva pro dokončení probíhajících reakcí. Poté se přidávkem roztoku hydroxidů sodného pH zvýší na 7,0 až 7,4 a suspenze se nechá ještě 120 min. stát. Další postup je shodný s příkladem 1.

Vyrobený produkt obsahoval 0,498 % hmotn.  $ZrO_2$ , 2,97 % hmotn.  $Al_2O_3$  a 0,021 % hmotn.  $Y_2O_3$ .

### Příklad 3

Postupem popsaným v příkladu 2 se provede povrchová úprava titanové běloby s tím rozdílem, že síran yttritý se ve směsi nahradí síranem hořečnatým v takovém množství, aby obsah MgO v konečném produktu byl 0,2 % hmotn..

Získaný produkt obsahoval 0,495 % hmotn.  $ZrO_2$ , 2,90 % hmotn.  $Al_2O_3$  a 0,215 % hmotn. MgO.

### Příklad 4

Do připravené vyhřáté suspenze podle příkladu 1 se za stálého intenzivního míchání začne přidávat roztok síranu titanylu. Jakmile pH reakční směsi dosáhne 6,5, dávkování se přeruší a začne se přidávat roztok křemičitanu sodného tak dlouho, až pH vystoupí na 10,5. V tom okamžiku se dávkování křemičitanu přeruší a opět se začne dávkovat síran titanylu až pH poklesne na 6,5. Toto střídavé přidávání kyselých a zásaditých složek se opakuje až do spotřebování vypočteného množství vodního skla. Toho se použije takové množství, aby v konečném produktu byl obsah  $SiO_2$  1,0 % hmotn.. Zbylé množství síranu titanylu se potom střídavě vydává s roztokem hlinitanu sodného. Hodnota pH se stále udržuje v mezích 6,5 až 10,5. Po spotřebování roztoku síranu titanylu se ihned začne dávkovat směs roztoků síranu zirkoničitého a yttritího střídavě s roztokem hlinitanu sodného. Přitom se pH stále udržuje v mezích 6,5 až 10,5. Volí se takové množství síranů zirkonia a yttria, aby ve výsledném produktu bylo obsaženo 0,4 % hmotn.  $ZrO_2$  a 0,02 % hmotn.  $Y_2O_3$ . Po spotřebování roztoku síranů se udělá prodleva 60 min. Dále se střídavě dává roztok síranu hlinitého s hlinitanem sodným, přičemž pH se stále udržuje v udaných mezích.

Použije se takové množství činidel, aby ve výsledném produktu pocházelo 2,0 % hmotn.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z hlinitanu a 1,0 % hmotn.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ze síranu. Další postup je shodný s příkladem 1.

Vyrobený produkt obsahoval 0,494 % hmotn.  $\text{ZrO}_2$ , 2,93 % hmotn.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,017 % hmotn.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a 0,986 % hmotn.  $\text{SiO}_2$ .

#### Příklad 5

Pro srovnání byl připraven vzorek titanové běloby anorganicky povrchově upravený dosud běžně používaným postupem: Do připravené a vyhřáté suspenze podle příkladu 1 se přidalo takové množství síranu titanylu, aby výsledný produkt obsahoval 1,0 % hmotn.  $\text{TiO}_2$  pocházejícího ze síranu titanylu. Po vydávkování síranu titanylu následovala prodleva 60 min.. Poté se do suspenze připustil roztok křemičitanu sodného. Toho se použilo takové množství, aby v konečném produktu byl obsah  $\text{SiO}_2$  1,0 % hmotn.. Potom opět následovala prodleva 60 min. Dále se do reakční směsi dávkoval roztok hlinitanu sodného, jehož se použilo takové množství, aby ve výsledném produktu z něho pocházelo 1,5 % hmotn.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Po 60 min. prodlevě se připustil roztok síranu hlinitého v takovém množství, ve výsledném produktu z něho pocházelo 1,5 % hmotn.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Po vydávkování všech činidel a 60 min. prodlevě se pH reakční směsi upravilo přidávkem roztoku hydroxidu sodného na 7,0 až 7,4 a suspenze se ponechala ještě 120 min. stát. Další postup byl shodný s příkladem 1.

Vyrobený produkt obsahoval 0,992 % hmotn.  $\text{SiO}_2$  a 3,09 % hmotn.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### Příklad 6

Byly porovnány vlastnosti povrchově upravených titanových bělob podle příkladů 1 až 5 s původní neupravenou titanovou bělobou. Jako srovnávací kritéria zvýšené odolnosti vůči působení ultrafialového záření a proti povětrnostním vlivům byla zvolena metoda měření fotoaktivity a metoda sledování relativní životnosti nátěrů připravených z porovnávaných pigmentů.

Fotoaktivitou se rozumí rozdíl remisí tablet slisovaného pigmentu před a po ozáření ultrafialovým světlem s vlnovou délkou 405 nm. Remise byla měřena na zeleném filtru (520 nm). Relativní životnost nátěrů připravených z jednotlivých pigmentů a alkydového pojiva byla sledována na zařízení Xenotest podle ČSN 673070, přičemž pro porovnání byla zvolena doba do úplného vykřídování nátěru v důsledku totální degradace pojivového systému.

Vzorek	Fotoaktivita	Doba do vykřídování (hod.)
Neupravený pigment	0,35	2 378
Vzorek podle př. 1	0,11	2 819
Vzorek podle př. 2	0,02	3 281
Vzorek podle př. 3	0,03	3 250
Vzorek podle př. 4	0	3 429
Vzorek podle př. 5	0,24	2 630

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob provedení anorganické povrchové úpravy titanové běloby oxidy a/nebo směsnými oxidy zahrnující následující kroky:

- a) přípravu suspenze pomletého kalcinátu titanové běloby a úprava pH,
- b) vyhřátí suspenze,
- c) dávkování činidel,
- d) úpravu pH ( po skončení dávkování činidel),
- e) prodlevu,
- f) úpravu pH,
- g) filtraci a promytí povrchově upraveného pigmentu,
- h) vytvrzení a stabilizaci povrchově upraveného pigmentu,
- i) vytvrzení a stabilizaci povrchové struktury částic pigmentu vystavením teplotě vyšší než 150 °C.

vyznačený tím, že v kroku:

- b) se suspenze ohřeje na teplotu 50 až 70 °C,
  - c) se současně nebo střídavě dávkuje roztoky zásaditých činidel ze skupiny hlinitan sodný, křemičitan sodný a roztoky kyselých činidel ze skupiny síran titanylu, zirkonylu, síran zirkoničitý, a/nebo dusičnan a/nebo chlorid a/nebo síran yttritý a/nebo síran hořečnatý tak, aby pH suspenze po celou dobu dávkování nepřekročilo rozmezí pH 6,5 až 10,5, a s výhodou bylo udržováno<sup>c</sup> na konstantní hodnotě 8,5,
  - d) se po skončení dávkování činidel upraví pH suspenze na hodnotu 6,5 - 7,0.
2. Způsob provedení podle <sup>1. bodu</sup> bodu 1 vyznačený tím, že se v kroku c) jako kyselá činidla použijí roztoky síranu titanylu a/nebo síranu hlinitého, jako zásadité činidlo hlinitan sodný.
3. Způsob provedení podle <sup>2. bodu</sup> bodu 2 vyznačený tím, že se v kroku c) použije jako další zásadité činidlo křemičitan sodný.
4. Způsob provedení podle <sup>2. až 3. bodů</sup> bodů 2 až 3 vyznačený tím, že se v kroku c) použijí místo síranu titanylu nebo jako další kyselá činidla síran zirkonylu a/nebo zirkoničitý, rozpustná yttritá sůl a/nebo síran hořečnatý.
5. Způsob provedení podle <sup>2. až 4. bodů</sup> bodů 2 až 4 vyznačený tím, že se v kroku c) jako poslední činidla použijí síran hlinitý a hlinitan sodný.

6. Způsob provedení podle <sup>2.2.2.4</sup> bodu 2 až 5 vyznačený tím, že se v kroku c) na částicích titanové běloby vytvářejí nejméně dvě ochranné vrstvy.
7. Způsob provedení podle <sup>2.2.2.4</sup> bodu 6 vyznačený tím, že podkladová ochranná vrstva je tvořena oxidem nebo směsným oxidem titaničitým a hlinitým, a/nebo zirkoničitým a/nebo yttritým a/nebo hořečnatým.
8. Způsob provedení podle <sup>2.2.2.4</sup> bodu 6 vyznačený tím, že vnější ochranná vrstva je výhradně tvořena hydratovaným oxidem hlinitým v krystalické a/nebo amorfni formě.