



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134379

(51) Int. Cl.² C 09 C 1/36

(21) Paten:søknad nr. 544/73

(22) Inngitt 09.02.73

(23) Løpedag 09.02.73

(41) Alment tilgjengelig fra 14.08.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 21.06.76

(30) Prioritet begjært 12.02.72, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 22 06 775

(54) Oppfinnelsens benevnelse Belagte titandioksydpigmenter som i
det vesentlige ikke blir grå for an-
vendelse i harpikssammensetninger og frem-
gangsmåte til fremstilling av samme.

(71)(73) Søker/Patenthaver BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
509 Leverkusen-Bayerwerk,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner BERND HOLLE, Krefeld,
GERHARD WINTER, Krefeld,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsen vedrører i det vesentlige ikke grænende titandioksydpigmenter for bruk i harpikssammensetninger ved etterbehandling med basisk aluminiumkloridoppløsninger i nærvær av oksyderende salter, samt fremgangsmåte til deres fremstilling.

Harpikssammensetninger, spesielt melamin-formaldehyd, urinstoff-formaldehyd og fenolformaldehydharpikser er anvendt utstrakt i industriell skala. Laminater, dvs. pressede flerelags materialer, hvori harpiksen holder sammen enkeltlag av f.eks. tre, papir, polymere eller glassfibre, tilveiebringer styrke og hårdhet, har et i praksis vidt område for industriell anvendelse. Laminater i denne form kan bearbeides til skrape-faste bordoverflater, møbelplater og paneler. Da noen av de foran nevnte harpikssammensetninger er oppløselige i vann, kan de gjøres opake relativt lett ved å inkorporere forskjellige pigmenter. Det er på denne måte mulig sterkt å utvide deres anvendelsesområde.

Et pigment som er spesielt egnet for dette formål er titandioksyd. Imidlertid har det i noen tid vært kjent at titandioksyd er fotokjemisk aktiv. Utsettelse for ultrafiolett lys i fenol/, melamin/ eller urinstoff/formaldehydbaserte laminater pigmentert med TiO_2 resulterer i stadig økende gråeffekt, som kan føre til en blågrå misfarvning av TiO_2 -pigmenter som er inkorporert. Følgelig er det gjort forsøk over en lengere tid for å nedsette fotoaktiviteten av rutilpigmenter ved å utsette dem for en etterbehandling. Imidlertid kan en effektiv nedsettelse i fotoaktivitet bare oppnås ved å utsette de etterbehandlede pigmenter for en dyr komplisert kalsineringsbehandling. Forsøk har også blitt gjort i lengere tid for å fremstille pigmenter med adekvat fotostabilitet, som lett kan inkorporeres i laminatet, basert på harpiks uten behov for den kompliserte og

dyre kalsineringsbehandling.

En uorganisk etterbehandling av titandioksydpigmenter etterfulgt av tørking av pigmentet, er kjent og omtalt, eksempelvis i DAS nr. 1.592.956 og 1.592.945. I disse fremgangsmåter utføres den virkelige etterbehandling ved å nøytralisere hydrolytisk dissosierbare salter med ammoniakk i en vandig titandioksydpigment-suspensjon før tørking. Det etterfølgende tørke-trinn som utføres ved temperaturer fra 200 til 850°C er beregnet til å fjerne de flyktige salter som dannes under nøytraliseringen. Tysk Offenlegungsschrift nr. 2.046.739 omtaler en fremgangsmåte for å belegge metalloksydpartikler, hvori et vannholdig metalloksyd er utfelt på partikler fra en vandig oppløsning. I dette tilfellet utsettes utfellingsoppløsningen for en spesiell aldringsprosess. Uheldigvis rutilpigmenter, som etterbehandles på denne måte ikke tilstrekkelig fotostabilitet i de overnevnte harpikssystemer.

US-patent nr. 3.427.278 omtaler harpikssystemer som inneholder titandioksydpigmenter, som er fotokjemisk inerte. Fra 0,1 til 5% nitrat inkorporeres i disse harpikssystemer. Ulempen ved denne fremgangsmåte er at de tilsatte nitrater er oppløselige i vann og i tilfelle hydrolytisk dissosiasjon har en polymeriserende effekt på harpiksene og kompliserer fremgangsmåten ved å bevirke herding av harpiksen.

Oppfinnelsen vedrører altså belagt totamdoplsydpigment som er karakterisert ved at belegget består av fra 0,5 til 10 vekt% aluminiumoksydaquat (beregnet som Al_2O_3) og 0,05 til 3 vekt% nitrit, peroksydisulfat eller perborat eller en blanding av disse anioner beregnet på TiO_2 .

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen finner den uorganiske etterbehandling ikke sted før tørking, men under selve tørkeoperasjonen. De oksyderende salter som er nærværende i væskefasen i suspensjonen er ikke ment å skulle fjernes ved tørkingen, men i stedet er de ment i det vesentlige å inkorporeres i aluminiumoksydaquat, som dannes under tørkeoperasjonen. Innen oppfinnelsens ramme er "aluminiumoksydaquat" den gel som dannes når basiske aluminiumkloridoppløsninger konsentreres under tørkeoperasjonen og hvori det meste av de oksyderende salter er inkorporert. Tørkning kan utføres ved en relativt lav temperatur fra 25°C til 200°C og i praksis, ved temperaturer fra ca. 80°C til 120°C. Pigmentsuspensjonen kan konsentreres

under tørkningen på en hvilken som helst måte, f.eks. i et tørkeskap, tynnlagsfordampning, båndtørkere, sylindertørkere eller også ved forstøvningstørkning. Før tørkning er intet oksydaquat utfelt i nærvær av den vandige titandioksydsuspensjon.

De basiske aluminiumklorider som kan benyttes for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen oppløser i vann for å danne partikler av kolloidal størrelsesorden. Ordet "basisk" er ikke ment å indikere en alkalkisk reaksjon av disse aluminiumforbindelser, men bare for å uttrykke det faktum at i ren støkiometrisk terminologi inneholder disse aluminiumsalter overveiende OH-anioner. Forbindelser med et forhold mellom aluminiumkation og kloridanion fra 0,5 til 5, fortrinnsvis fra 1,0 til 3,0 (uten å ta hensyn til OH som anion) er egnet for oppfinnelsens formål.

Eksempler på disse forbindelser omfatter $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ (nb: anionforhold 2) og $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ (nb: anionforhold 1).

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen suspenderes titandioksydpigmentet i vann og danner en pulp med en oppløsning av en av de forannevnte basiske aluminiumklorider. Dette resulterer i dannelsen av en pigmentsuspensjon med en pH-verdi fra ca. 4,0 til 7,0, fortrinnsvis fra 5,0 til 6,5, avhengig av pigmenttypen, basisiteten og mengden av aluminiumkloridet. Salter med oksyderende anioner er i tillegg innført i systemet (pigmentsuspensjon + basisk aluminiumsalt). Innen oppfinnelsens ramme betyr oksyderende salter salter som inneholder anionene nitrit og peroksydisulfat, altså peroksydiske addisjonsforbindelser som natriumperborat, $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ og natriumperkarbonat, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$. Foretrukkede kationer av disse salter er alkalimetallkationer, jordalkalimetallkationer og også ammoniumkationer. Det er også mulig å benytte blandinger av disse oksyderende salter for etterbehandlingen.

Ved å tørke titandioksydpigmentsuspensjonen i relativt lave temperaturer overensstemmende med oppfinnelsen overføres de basiske aluminiumklorider i oksydgeler, som omgir de individuelle titandioksydpigmentpartikler. De oksyderende salter som i tillegg er tilstede er fint inkorporert i dette omgivende lag.

De basiske aluminiumkloridsalter ifølge oppfinnelsen

kan fremstilles ved en hvilken som helst av de kjente metoder for fremstilling av basiske aluminiumsaltoppløsninger (se Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, 8. utgave, nr. 35, Al part B, sidene 117-125, 156 et seq, 205 et seq (1934), eksempelvis ved oppløsning av aluminiummetall i et underskudd av hydroklor-syre eller ved peptisering av $\text{Al}(\text{OH})_3$ i et underskudd av syre. Da aluminiumsaltene som benyttes overensstemmende med oppfinnelsen er basiske salter (salter med et underskudd av sure anioner) ikke vesentlige mengder av fremmede salter eller fri syre akkumulerer når de tørkes på pigmentet. Ved tørking av titandioksydpigmentsuspensjonen overføres de basiske aluminiumsalter som er tilsatt til oksydgeler, som omgir de individuelle titandioksydpigmentpartikler og spesielt fikserer de oksyderende anioner som er tilstede i systemet. På grunn av de lave tørketemperaturer som anvendes, er det ikke noen fare for noen forandring i kornstørrelsesspektrumet av pigmentet. Et visst, enskjønt lite salt eller elektrolyttinnhold i pigmentet er karakteristisk for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er ønskelig for å oppnå pigmenter av utpreget laminatstabilitet. Det er mulig ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen å benytte titandioksydsuspensjoner i et meget vidt konsentrasjonsområde som varierer fra klar væske til pastakonsistens (5 til 80 vekt% TiO_2 , basert på suspensjonens vekt). Den mest egnede suspensjonskonsentrasjon er fremfor alt avhengig av den teknikk som benyttes for konsentrering. Ved å tørke pigmentsuspensjonen er det mulig ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen å avsette mengder fra 0,5 til rundt 10 vekt% aluminiumoksydaquat (beregnet som Al_2O_3) på TiO_2 -pigmentpartiklene, enskjønt for formålet ifølge oppfinnelsen optimale resultater oppnås med mengder så små som fra 2 til 5 vekt% av Al_2O_3 (basert på TiO_2). Belegg med aluminiumoksydaquat følges ved fullstendig gjøring av inkorporering av de oksyderende salter i det omgivende lag, idet den fremkomne pigment inneholder fra 0,05 til 3,0 vekt%, fortrinnsvis fra 0,3 til 1,5 vekt% oksyderende anioner.

I noen tilfeller fåes i det vesentlige ikke grånende TiO_2 -pigmenter med et innhold så lavt som 0,05 vekt% (basert på TiO_2) av det nærværende oksyderende anion i aluminiumoksydaquat ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Nærværet av de oksyderende salter fører bare til pigmenter med optimale ikke grånende egenskaper i forbindelse med tørking av aluminiumoksyd-

aquatet på TiO_2 -pigmenter. En ren mekanisk tilsetning (f.eks. ved gnidning, blanding eller maling) av aluminiumsalter, enten alene eller i kombinasjon med overnevnte oksyderende salter fører til TiO_2 -pigmenter, som på grunn av det store innhold av fri elektrolytt viser dårligere pigmentegenskaper og på grunn av den utilfredsstillende effektivitet av de oksyderende tilsetninger lavere motstand mot grådannelse. Følgelig resulterer den direkte tilsetning av støkiometriske eller basiske aluminiumsaltoppløsninger, som har en sur reaksjon på grunn av hydrolysen, med TiO_2 -pigmenter etterfulgt av inkorporering i melamin/formaldehyd-baserte harpikssammensetninger i omgående polymerisering av harpikskomposisjonen, som blir stenhård og kan ikke viderebehandles. På samme måten vil overnevnte tilsetning av oksyderende stoffer, hvis de ikke har blitt spesielt inkorporert i aluminiumoksydaquatgelen ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen og følgelig godt forankret til TiO_2 -overflaten, ikke i seg selv føre til fremstilling av vesentlige ikke grå-ende TiO_2 -pigmenter på grunn av både dårlig kontakt med pigmentoverflaten og følsomheten overfor termisk påkjønning, vann og oppløsningsmidler.

For å modifisere pigmentegenskapene kan etterbehandlingsfremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utføres eller det kan foretas på forhånd andre etterbehandlingstrinn som i og for seg er kjent (eksempelvis tilsetning av utfelling av SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , MgO , ZnO , fosfater etc., eller organisk etterbehandling med aminer, hydroksyalkaner, epoksyder etc.).

Alle TiO_2 -pigmenter, som fremstilles enten ved kloridfremgangsmåten eller ved sulfatfremgangsmåten kan benyttes som utgangsmaterial ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Spesielt egnede pigmenter er TiO_2 -pigmenter av rutilstruktur, som allerede har en aluminiumoksydmodifisert overflate, dvs. TiO_2 -pigmenter som har blitt fremstillet f.eks. ved forbrenning av TiCl_4 i nærvær av AlCl_3 eller ved kalsinering av en TiO_2 -hydrolyseoppslemning i nærvær av Al_2O_3 , enskjønt oppfinnelsen ikke på noen måte er begrenset av disse pigmenttyper.

Ved sammenligning med TiO_2 -pigmenter som er etterbehandlet med SiO_2 og Al_2O_3 og deretter kalsinert, er TiO_2 -pigmenter etterbehandlet bare med aluminiumoksydaquat i nærvær av mindre mengder oksyderende salter overensstemmende med oppfinnelsen lettere, viser en mere utpreget blåtone og i noen til-

feller betraktelig mere lyse pulvere. De viser utpreget motstand mot grådannelse i laminater. Melamin/formaldehyd-, urin-stoff/formaldehyd- eller fenol/formaldehydbaserte laminater kan inneholde TiO_2 -pigmenter behandlet overensstemmende med oppfinnelsen, fortrinnsvis i mengder fra 1,0 til 40 vekt% (basert på laminatet).

For å undersøke laminatstabilitet ble det fremstillet laminater med forskjellige TiO_2 -rutilpigmenter. Mere spesielt ble det anvendt følgende prosess:

100 g melamin-formaldehydharpiks ble blandet til en pasta med 60 ml destillert vann ved 60 til 70°C ved hjelp av en glasstav og den resulterende pasta omrørt med en glass-omrører følgende tilsetning av 50 ml etanol inntil melamin-harpiksen var helt oppløst. Den dannede oppløsning holdt bare for en dag.

12,5 g malt TiO_2 -pigment ble veid i et glassbeger, 100 g harpiksoppløsning ble tilsatt og komponentene omrørt i 5 minutter med en hurtigrører, 7500 - 8000 omdreininger pr. minutt, som arbeider etter stator-rotor-prinsippet.

Etter at dispersjonen er overført til en porselensplate, ble fire filterpapirstrimler (Whatman No. 3) halv-nedsenket den ene etter den andre, den mettede halvdel fiksert i en papirklemme og deretter neddyppet den andre halvpart. For å hindre dispersjonen av å dryppe, ble begge sider av papiret avstrøket med en glasstav over platen. Papirklipsene med de impregnerte strimler hengende på ble hengt opp fra en wireramme og hensatt til tørkning i 20 minutter ved 100°C . Etter avkjøling blir papirstrimlene trukket gjennom upigmentert harpiksoppløsning og avstrøket som omtalt ovenfor. Prøvene tempereres deretter i 20 minutter i et tørkeskap, foroppvarmet til 138°C . De fire strimler fra hver prøve plasseres på toppen av den andre, skrives på og plasseres mellom to rene krumplatede stålplater. Prøvene presses i 13 minutter under et trykk på 105 kg/cm^2 i en hydraulisk to-kolonne laboratorie-håndpresse utstyrt med oppvarmnings- og avkjølingsinnretninger og som er blitt foroppvarmet til 149°C . Deretter avbrytes oppvarmningen under bibehold av trykket og for avkjøling til 40°C settes vannavkjølingssystemet i drift i 3 til 4 minutter. Etter det er nådd en temperatur på 40°C kan pressen åpnes og plateparet med prøvene i mellom fjernes.

De pigmenterte laminatpaneler ble målt for lys-

styrke før eksponering og for prosent grådannelse etter eksponering.

Til slutt ble det bestemt panelenes remisjon fra den nedre halvdel av panelet ved hjelp av et elektrisk remisjonsfotometer, idet det ble benyttet et standardisert gråfilter (Ry-filter). Remisjonsverdien Ry som ble bestemt er et mål for lysstyrke. Den øvre halvdel av platene ble deretter maskert med en aluminiumfolie, for etterpå å se kontrasten mellom eksponert og ueksponert overflate. Den maskerte side ble plassert på kanten av en roterende plate (tre omdreininger pr. minutt) og etter at prøven er blitt eksponert i 4 timer med lys av 6 Ultra-Vitalux-lamper (arrangert i en sirkel i en avstand på 10 cm fra den roterende plate), ble Ry-verdien målt på samme sted på prøvene som tidligere eksponert. Uttrykket

$$\frac{(\text{Ry før} - \text{Ry etter eksponering})}{\text{Ry før eksponering}} \cdot 100$$

angir prosent grådannelse.

I tillegg til lysstyrke og prosent grådannelse av laminatpanelene ble det målt lyskraften av pigmentpulveret overensstemmende med DIN 53.192, dets blåtone ble også målt. Differensen mellom remisjonen av blått og rødt filter ($R_z - R_x$) på en gråpasta-gniing med $R_y = 35 \pm 0,2\%$ tjener som mål for blåtonen. Denne differens er kjent som gråverdi. En mere sterk positiv gråverdi indikerer en mere utpreget blåtone og større finhet av pigmentpartiklene.

Lyskraft og gråverdi ble bestemt etter at pigmentet hadde vært malt i 60 minutter i en pulverisette. De omtalte pigmenter ble innarbeidet i laminater etter maling i 15 minutter i denne mølle.

Oppfinnelsen skal forklares nærmere ved hjelp av noen eksempler.

Eksempel 1.

En oppløsning av 1,25 g natriumnitrit NaNO_2 i 50 ml H_2O ble satt til 125 g av et pigment kalsinert i nærvær av Al_2O_3 (0,7 vekt% basert på TiO_2) og deretter malt i en Raymondmølle etter at det er blitt omdannet i en suspensjon i 900 ml H_2O . Etter en annen momentant tilsetning av en oppløsning av 7,0 g av det kommersielt tilgjengelige basiske aluminiumsalt $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ i 50 ml H_2O , ble pigmentsuspensjonens pH-verdi målt

til 5,3. Etter omrøring i 1 time ble pigmentsuspensjonen støpt på metallplater i en lagtykkelse på 4 mm og tørket i et tørkeskap i 24 timer ved 80°C. Prosent grådannelse i laminatprøven gikk opp til 2,4 for en begynnende remisjon på 83%. Lysstyrkekräften ifølge DIN 53.192 og gråverdien gikk opp til 730 og 3,6 respektiv. Pigmentet inneholdt 3,1 vekt% Al_2O_3 (basert på TiO_2) og 0,65 vekt% NO_2 (basert på TiO_2).

Eksempel 2.

40 kg av det i eksempel 1 omtalte pigment ble omrørt med 13,2 liter vann og 9,8 liter av en oppløsning av kommersielt tilgjengelige basiske aluminiumsalter $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, for å danne en frittflytende suspensjon. Oppløsningen av det basiske aluminiumsalt inneholdt 1 mol Al_2O_3 pr. liter. 169 g av ammoniumperoksydisulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ i form av en oppløsning i 4 liter vann ble deretter satt til TiO_2 -suspensjonen. Omrøringen ble fortsatt i 1 time for å danne konstante betingelser. Pigmentsuspensjonen var da i form av en homogen, ikke-sedimenterende pulp. Pulpen ble deretter spraytørket i et spraytårn ved en innløpstemperatur på 160°C. I laminatprøven viste pigmentet en prosent gårdannelse på 2% for en begynnende remisjon på 85%. Pigmentet hadde en lysstyrkekraft ifølge DIN 53.192 på 660 og en gråverdi på 3,7. TiO_2 -pigmentet inneholdt 3,0 vekt% Al_2O_3 , basert på TiO_2 og 0,35% S_2O_8 (basert på TiO_2).

Eksempel 3.

Eksempel 2 gjentas med følgende modifikasjon: I stedet for en vandig oppløsning av ammoniumperoksydisulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, tilsettes en oppløsning av 360 g NaNO_3 til den vandige pigmentsuspensjon. Lysstyrkekräften av pigmentet ifølge DIN 53.192 gikk opp til 740 og gråverdien til 3,8. TiO_2 -pigmentet inneholdt 3,0 vekt% (basert på TiO_2) av Al_2O_3 og 0,66 vekt% (basert på TiO_2) av NO_3 . Prosent grådannelse av laminatet gikk opp til 1,2%.

Eksempel 4.

En oppløsning av sammensetningen $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ble fremstillet ved å oppløse grovt aluminiumpulver i underskudd av HCl . Oppløsningen inneholdt 0,84 mol Al_2O_3 pr. liter. 125 g TiO_2 -pigment i eksempel 1 ble dannet til en pulp med 900 ml vann og 36,5 ml av den basiske aluminiumkloridoppløsning. En oppløsning av 2,0 g $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ i 100 ml H_2O ble tilsatt til en vandig suspensjon og ga en pH-verdi på 6,1. Pigmentsuspensjonen

ble konsentrert ved tørkning ved 60°C i en vakuumrotasjonsfordamper. Pigmentet innarbeidet i et laminat, viste en prosent grådannelse på 2,1% (begynnelsesremisjon 84%). Pigmentet inneholdt 3,1 vekt% Al_2O_3 og 1,23 vekt% $(\text{BO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}_2)$, basert på TiO_2 .

P a t e n t k r a v :

1. Belagt titandioksydpigment, k a r a k t e r i s e r t v e d at belegget består av fra 0,5 til 10 vekt% aluminiumoksydaquat (beregnet som Al_2O_3) og 0,05 til 3 vekt% nitrit, peroksydisulfat eller perborat eller en blanding av disse anioner beregnet på TiO_2 .
2. Titandioksydpigment ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at belegget består av fra 2 til 5 vekt% aluminiumoksydaquat (beregnet som Al_2O_3) og 0,3 til 1,5 vekt% av et nitrit, peroksydisulfat eller perborat eller en blanding av disse anioner beregnet på TiO_2 .
3. Fremgangsmåte for fremstilling av ett i det vesentlige ikke grånende pigment ifølge krav 1-2, belagt med et lag av aluminiumoksydaquat, k a r a k t e r i s e r t v e d at en vandig titandioksydpigmentsuspensjon tørkes sammen med en oppløsning av et basisk aluminiumklorid og nitrit, peroksydisulfat eller perborat eller en blanding av disse anioner ved en temperatur i området fra 25 til 200°C .
4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et basisk aluminiumklorid som har et forhold mellom aluminium kation $[\text{Al}^{3+}]$ og klorid anion fra 0,5 til 5,0, fortrinnsvis 1,0 til 3,0.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 3 eller 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et basisk aluminiumklorid med den tilnærmede støkiometriske sammensetning $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$.
6. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 3 til 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at suspensjonen tørkes ved en temperatur i området fra 80 til 120°C .
7. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 3 til 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at titandioksydpigmentet påføres fra 0,5 til 10 vekt% aluminiumoksydaquat (beregnet som Al_2O_3).
8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at titanoksydpigmentet påføres fra 2 til 5 vekt% aluminiumoksydaquat (beregnet som Al_2O_3).

9. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 3 til 8, karakterisert ved at det påføres et lag med aluminiumoksydaquat som inneholder fra 0,05 til 3,0 vekt%, basert på TiO_2 av anioner av det oksyderende salt.
10. Fremgangsmåte ifølge krav 7, karakterisert ved at det påføres et lag av aluminiumoksydaquat som inneholder fra 0,3 til 1,5 vekt% basert på TiO_2 av anioner av det oksyderende salt.
11. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 3 til 10, karakterisert ved at det som oksyderende salt anvendes et nitrit, peroksydisulfat, peroksydisk addisjonsforbindelse eller en blanding av disse salter.
12. Fremgangsmåte ifølge krav 11, karakterisert ved at som peroksydisk tilsetningsforbindelse anvendes $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.