

PATENTE DE INVENCION
CASE No. 745.

437316

Int. Cl. <u> C09D </u>

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE
PINTURA MATE.-

Solicitante: DULUX AUSTRALIA LTD., entidad australiana, residen-
te en 1 Nicholson Street, Melbourne, Victoria, 300,
Australia.-

La presente invención se relaciona con un procedi-
miento para la obtención de composiciones de pintura mate.

Se han producido pinturas mate durante muchos años
utilizando partículas de extensión inorgánicas relativamen-
te bastas, para interrumpir la superficie de una película

5.



seca de pintura y así producir un brillo de superficie bajo. Aunque se han utilizado muchos productos útiles de este tipo con éxito, se ha llegado a aceptar que tienen limitaciones inherentes respecto a las propiedades tales como la falta de

5. homogeneidad; eliminación de manchas y cizallamiento. También se ha observado que cuando la superficie de una película de pintura de este tipo se frota, se desprenden fragmentos expuestos de partículas de extensión de pigmento vidrioso, dejando

10. tiras blancas como manchas, e incluso manchas de brillo en las áreas frotadas.

Un procedimiento propuesto para superar estos defectos es el de reemplazar las partículas de extensión de pigmento inorgánicas con perlas de polímero de un diámetro similar. Dicho procedimiento se detalla, por ejemplo, en la memoria de

15. la patente australiana no. 434.658. Pinturas de este tipo están libres de la mayor parte de los defectos de pinturas mate convencionales y si las perlas de polímero utilizadas tienen pigmento de imprimación, por ejemplo dióxido de titanio, dispersadas en el mismo, pueden exhibir una opacidad elevada anormal. No obstante, hemos observado que la gama de colores de

20. pinturas de este tipo está limitada por la tendencia, particularmente en aquellos tonos con baja reflectancia, de dejar manchas en tiras o ligeras variaciones en color en la película seca, dependiendo en el procedimiento utilizado para aplicar la pintura a un substrato.

25.

Ahora hemos visto que se puede superar este problema mediante el uso de perlas de polímero que entran dentro de dos gamas de tamaño distintas, la primera teniendo diámetros de 2-10 μ y la segunda superior a 10 pero no superior a 40 μ .

30. Además, si la pintura a fabricar debe tener una reflectancia



- superior a 65%, ambos tipos de perlas deben ser blancos opacos. Si la reflectancia debe ser de 30 - 65%, las perlas más pequeñas deben ser blancas y opacas pero las perlas más grandes deben ser claras. Para reflectancias inferiores a 30% ambos tipos de perlas deben ser claras. Las proporciones de volumen de las perlas con un diámetro superior a 10 pero no superior a 40 μ deben ser de 45 - 55% del volumen total de perlas. El volumen de perlas con relación al volumen total no volátil de la pintura debe ser como mínimo de 55%, pero no superior al 90%, ya que en dicho punto empieza a deteriorarse apreciablemente la resistencia al desgaste usual, o resistencia "mar".-
5. 30% ambos tipos de perlas deben ser claras. Las proporciones de volumen de las perlas con un diámetro superior a 10 pero no superior a 40 μ deben ser de 45 - 55% del volumen total de perlas. El volumen de perlas con relación al volumen total no volátil de la pintura debe ser como mínimo de 55%, pero no superior al 90%, ya que en dicho punto empieza a deteriorarse apreciablemente la resistencia al desgaste usual, o resistencia "mar".-
10. resistencia "mar".-

Una atribución particularmente útil de algunas de estas composiciones es el que tiene una resistencia "mar" inesperadamente alta, según el cual las perlas mas grandes deben ser sólidas; es decir, deben estar libres de huecos, y deben comprender preferentemente polímeros de un alargamiento a la ruptura máximo del 40%.

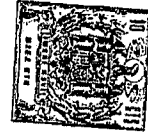
15. ser sólidas; es decir, deben estar libres de huecos, y deben comprender preferentemente polímeros de un alargamiento a la ruptura máximo del 40%.

Las pinturas mate a las cuales nos referimos son convencionales hasta el punto de que comprenden dispersiones líquidas de pigmentos opacificantes, colorantes y/o modificadores de película en vehículos de pintura. Películas secas de la pintura tienen una apariencia mate. Utilizamos la expresión "vehículos de pintura" en su sentido amplio, reconocido por el arte, de composiciones formadoras de película líquida que, a su vez, puede comprender soluciones o dispersiones de polímeros formadores de película en líquidos volátiles. De acuerdo con la práctica establecida, hacemos referencia a los constituyentes de la composición de pintura líquida que persiste en una película seca de la misma como el contenido no

20. convencionales hasta el punto de que comprenden dispersiones líquidas de pigmentos opacificantes, colorantes y/o modificadores de película en vehículos de pintura. Películas secas de la pintura tienen una apariencia mate. Utilizamos la expresión "vehículos de pintura" en su sentido amplio, reconocido por el arte, de composiciones formadoras de película líquida que, a su vez, puede comprender soluciones o dispersiones de polímeros formadores de película en líquidos volátiles. De acuerdo con la práctica establecida, hacemos referencia a los constituyentes de la composición de pintura líquida que persiste en una película seca de la misma como el contenido no

25. De acuerdo con la práctica establecida, hacemos referencia a los constituyentes de la composición de pintura líquida que persiste en una película seca de la misma como el contenido no

30. persiste en una película seca de la misma como el contenido no



5. volátil de la pintura. La composición del vehículo de pintura no es incidente para la función de este invento. No debe disolver ni atacar químicamente las perlas de polímero, pero esto es evidente por si mismo ya que, si lo hiciera, ya no existirían en la composición como perlas. La única limitación al escoger el vehículo de pintura es, por consiguiente, que debe ser inerte respecto a las perlas a incorporar en dicha composición. Las pinturas, si se desea, pueden comprender una proporción de pigmento de extensión inorgánico pero para unos resultados mejores se prefiere evitar la introducción deliberada en la pintura de cualquier extensor inorgánico convencional debido a que nuestra experiencia demuestra que esto disminuye ostensiblemente su función.

10.

15. Por "reflectancia" de una película de pintura se indica la reflectancia verde normal medida por un colorímetro diferencial trierométrico y denominado "G" en la American Society for Testing and Materials Method D2244-68. La reflectancia de filtro verde se utiliza precindiendo de la tonalidad de la pintura debido a su correlación íntima con la visión humana. (Gardner-Sward "Paint Testing Manual, edición 13, página 31).

20.

25. Las condiciones para evitar variaciones en color es de particular importancia para formular las así llamadas bases de pigmento, que son esencialmente pinturas de fuerza de pigmento standard al cual se añaden cantidades controladas de pigmentaciones líquidas para producir una gama de tonalidades de pinturas standard.- Para evitar las apariencias indeseables descritas anteriormente y formular compromisos, se ha visto conveniente utilizar tres bases de tonalidad al desarrollar un llamado "sistema de tonalidad universal". En el primero de

30.



estos, todas las perlas son blancas u opacas; en el segundo, las perlas de la gama de tamaño más pequeño, según se define anteriormente, son blancas y opacas pero las más grandes no lo son; y en el tercero, ninguna de las perlas es opaca.

5. La base de pigmento del cual se deriva cualquier tonalidad por la adición a esta de pigmento se escoge según se detalla a continuación: Para tonalidades de reflectancia superior a 65% se escoge un pigmento base en el que todas las perlas son blancas y opacas; para tonalidades con reflectancia entre 30 y 65%, se utiliza un pigmento base en el que las perlas más pequeñas son únicamente blancas y opacas; y para tonalidades con reflectancia por debajo de 30% se utiliza un pigmento base en el que todas las perlas son claras.

10. Se pueden medir los diámetros de las perlas microscópicamente pero se ha encontrado que es más conveniente utilizar un instrumento tal como el Coulter Counter (contador Coulter) para este fin. Se acepta que en cualquier grupo particular de perlas, una pequeña proporción de estas esté fuera de las gamas de tamaño nominal detalladas, pero tales variaciones normales en calidad pueden ser toleradas al efectuar esta invención.

15. Pueden prepararse polímeros adecuados, por ejemplo, por polimerización de una emulsión en agua de un sirope que comprende elementos polimerizables convertibles en polímero sólido, por ejemplo una solución de poliéster insaturado en estireno. Otros polímeros que pueden prepararse en forma de perlas por una técnica de emulsión incluyen condensados de formaldehído-urea y polímeros metacrílicos.

20. Se pueden preparar perlas opacas blancas por procedimientos similares, habiendo primeramente dispersado pigmen-

30.



5. tos de imprimación, por ejemplo dióxido de titanio, en el si-
rope de elementos convertibles antes de preparar la emulsión
en agua. En general, por lo menos 1% en peso de pigmento blan-
co es requerido para impartir opacidad a las perlas. La natura-
leza opaca de una perla se identifica rápidamente examinándola
microscópicamente utilizando iluminación transmitida.

10. Alternativamente, la opacidad puede impartirse a las
perlas, por lo menos en parte, formando en ellas una estructu-
ra vesiculada. Los vesículos, a su vez, pueden comprender una
proporción de partículas de pigmento atrapadas en los mismos.
Por partícula vesiculada se define una partícula que comprende
una pluralidad de sacos o vesículos de aire desunidos encaja-
dos en una cápsula de polímero esencialmente no porosa. Partí-
culas de este tipo se describen, por ejemplo, en la memoria de
15. la patente australiana no. 439.432.

Algunos de los materiales que se utilizan en los si-
guientes ejemplos son los detallados a continuación:

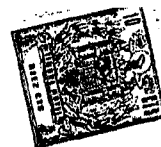
hidroxietil celulosa	Natrasol 250 H.R. o equivalente
poli(vinil alcohol)	Gelvato1 20/90 o equivalente
20. resina de poliéster insaturado	Crystic C/96 o equivalente
bactericida	Proxel T.L. o equivalente
copolímero de estirenmaléico	S.M.A. 1440 ex Sinclair
anhidro	Petrochemicals Ind.

Natrasol, Gelvato1, Crystic y Proxel son marcas registradas.

25. Lechada de Perlas Claras, 10-40/u

La lechada se preparó del siguiente modo:

30. A una solución de 0,33 partes de hidroxietil celu-
losa en 49,11 partes de agua se añadieron y agitaron 11,17
partes de una solución al 7 1/2% en agua de un alcohol polivi-
nílico hidrolizado al 80%.



5. A la solución acuosa obtenida anteriormente se añadieron una solución de 30,83 partes de una resina de poliéster no saturada y 1,12 partes de una pasta de peróxido de benzoilo al 50% en 5,10 partes de estireno, y se agitó a alta velocidad hasta que la partícula de emulsión más grande, visible bajo un microscopio, era de 10 μ de diámetro.

10. Se agitó la emulsión lentamente y se añadieron 14 partes de agua y 0,18 partes de dietil alinila. La agitación lenta se continuó durante 3 horas mientras se efectuaba la polimerización de las partículas de emulsión.

Al completarse la polimerización, se ajustó el pH de la emulsión a 9 con aproximadamente 0,15 partes de una solución de amoniaco al 28%.

15. Entonces se añadieron 0,05 partes de bactericida y 1,96 partes de una solución amoniaca acuosa (pH 9,0) conteniendo 35% de un copolímero anhídrido de estirenmaléico.

La gama de tamaño de las perlas de polímero así producidas se estimaron en 2-10 μ .

Lechada de Perlas Blancas, 10-40 μ

20. La lechada se preparó del siguiente modo:

25. Se formó una solución de 8,51 partes de una solución de hidroxietil celulosa al 2,5% y 8,51 partes de una solución al 7,5% de un alcohol polivinílico hidrolizado al 80% en 35,70 partes en agua. Se dispersaron 16,20 partes de un pigmento de dióxido de titanio tipo rutilo, por mezclado a alta velocidad hasta una finura inferior a 2 μ Hegmann en una solución de 23,50 partes de un poliéster insaturado en 3,70 partes de estireno. Se añadió a la dispersión obtenida una mezcla de 0,85 partes de una pasta de peróxido de benzoilo al 50% y 1,02 partes de divinil benceno. La mezcla resultante se añadió a

30.



la solución acuosa anterior y se mezcló a alta velocidad hasta que la partícula de emulsión mas grande, visible bajo un microscopio, era de 40 μ .

5. Entonces la emulsión se agitó lentamente y se añadió 0,22 parte de dietil anilina. Se continuo el agitado lento durante 1 hora mientras se efectuaba la polimerización de las partículas de emulsión.

10. Al completarse la polimerización, se ajustó el pH de la emulsión a 9 con aproximadamente 0,12 partes de una solución de amoniaco al 28%.

Entonces se añadieron 0,04 parte de bactericida y 1,58 partes de una solución amoniacal acuosa (pH 9,0) conteniendo 35% de un copolímero anhídrido de estirenmaléico.

15. La gama de tamaño de las perlas de polímero así producidas se estimaron en 10-40 μ .

Lechada de Perlas Blancas, 2-10 μ

20. Se formó una solución de 9,20 partes de una solución de hidroxietil celulosa al 2,5% y 13,80 partes de una solución al 7,5% de un poli(vinil alcohol)hidrolizado al 80% en 18,50 partes de agua.

25. Se dispersaron 14,80 partes de un tipo rutilo, pigmento de dióxido de titanio por mezclado a lata velocidad hasta una finura inferior a 2 μ Hegmann en una solución de 21,30 partes de una resina de poliéster no saturado en 3,40 partes de estireno. A esta dispersión se añadió 0,75 partes de una pasta de peróxido de benzoilo al 50%. La mezcla resultante se añadió a la solución acuosa anterior y se mezcló a alta velocidad hasta que la partícula mas grande, visible bajo un microscopio, era de 10 μ .

30. Entonces la emulsión se agitó lentamente y se añadió



ron 15,70 partes de agua y 0,18 partes de dietilanilina. Se continuó el agitado durante 1 hora mientras se efectuaba la polimerización de las partículas de emulsión.

5. Al completarse la polimerización, se ajustó el pH de la emulsión a 9 con aproximadamente 0,90 partes de una solución de amoniaco al 28%.

Entonces se añadieron 0,03 partes de un bactericida y 1,44 partes de una solución amoniacal acuosa (pH 9,0) conteniendo 35% de un copolímero anhídrido de estirenmaléico.

10. La gama de tamaño de las perlas de polímero así producidas se estimaron en 2-10 μ .

Se ilustra la invención por los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes se detallan en peso.

EJEMPLO 1

15. Se preparó una pintura, según la invención, para su utilización como pigmento base, utilizando equipo de dispersión de alta velocidad, según la siguiente fórmula:

	<u>Partes</u>
lechada de perla blanca, 10-40 μ	35,6
20. lechada de perla blanca, 2-10 μ	29,2
solución de amoniaco (28% en peso)	0,5
pigmento de dióxido de titanio, tipo rutilo	13,0
espesador polimérico	0,8
solución dispersante	2,0
25. agente de coalescencia	0,4
emulsión acuosa acrílica (50% de sólidos; temperatura mínima de formación de película 18°C; dureza Tukon, 1,0%; tamaño aproximado de partícula 0,2 μ)	15,0
30. agua	3,5



Un latex apropiado, por ejemplo, es "Rhoplex AC-61, de la Rohm and Haas Co., U.S.A. (marcas registradas).

EJEMPLO 2

5. Se preparó una pintura, según la invención, para su utilización como pigmento base, utilizando equipo de dispersión de alta velocidad, según la siguiente fórmula:

	<u>Partes</u>
	32,0
	29,2
10.	0,5
	13,0
	0,8
	2,0
	0,4
15.	15,0
	7,1

20. Se repitió el ejemplo reemplazando en sólidos la emulsión acrílica por una emulsión de polímero de acetato vinílico consistente en una mezcla copolimerizada de acetato de vinilo y 2-etil hexilacrilato en una proporción en peso de 85/15.

25. EJEMPLO 3

Se preparó una pintura, según la invención, para su utilización como pigmento base, utilizando equipo de dispersión de alta velocidad, según la siguiente fórmula:



	<u>Partes</u>
	lechada de perla clara, 10-40 μ 32,0
	lechada de perla blanca, 2-10 μ 26,1
	solución de amoniaco (28%) 0,5
5.	pigmento de dióxido de titanio, tipo rutilo 13,0
	espesador polimérico 0,8
	solución dispersante 2,0
	agente de coalescencia 0,4
10.	emulsión acuosa acrílica (50% de sólidos; temperatura mínima de formación de película 18°C; dureza Tukon, 1,0%; tamaño aproximado de partícula 0,2 μ) 15,0
	agua 10,2

EJEMPLO 4

15. Se pigmentaron colores del pigmento base de resistencia "mar" del Ejemplo 1, y se aplicaron a un panel de prueba con brocha. Las películas secas fueron examinadas en cuanto a su uniformidad de color y grado de encubrimiento.

20. Se prepararon colores azules con una reflectancia G (según se define anteriormente) inferior a 60% utilizando un pigmentador que comprende una dispersión en un medio hidrocómpatible de un pigmento azul ftalocianina. Demostraron un grado inaceptable de desviación de la uniformidad de color, evidenciado como manchas de agua en la dirección del brochado y los llamados "flip and flop" según se define anteriormente. Todos

25. los colores fueron juzgados como con poder de encubrimiento aceptable al compararse con pinturas planas utilizando tecnología convencional.

30. Utilizando un pigmentador que comprende una dispersión en un medio compatible con agua de un pigmento de negro de humo, colores grises con una reflectancia G inferior a 66%



mostraban un grado de soltura inaceptable. Pigmentos con reflectancias G superiores a 66% fueron aceptables respecto a soltura. Todos los colores fueron aceptables respecto a poder de encubrimiento.

5. EJEMPLO 5

Se pigmentaron colores del pigmento base, de resistencia mar, del Ejemplo 2 y se aplicaron a un panel de prueba con brocha. Las películas fueron examinadas en cuanto a soltura y poder de encubrimiento.

10. Utilizando un pigmentador azul de ftalocianina, pigmentos azules con una reflectancia G inferior a 29% mostraron soltura inaceptable. A una reflectancia superior a 29%, el grado de soltura fué aceptable. El poder de encubrimiento fué juzgado como inaceptablemente bajo para colores con reflectancias G superiores a 65%. Colores con reflectancias G dentro de la gama 29-65% fueron aceptables respecto ambos a soltura y a poder de encubrimiento.

Se observaron comportamientos similares con otros pigmentadores similares.

20. EJEMPLO 6

Se pigmentaron colores del pigmento base de resistencia mar del Ejemplo 3 y se aplicaron a un panel de prueba con brocha. Las películas secas fueron examinadas en cuanto a soltura y poder de encubrimiento.

25. Ningún color de este pigmento base mostró soltura. El poder de encubrimiento fué aceptable únicamente para pigmentos con reflectancia G inferior a 30%.

EJEMPLO 7

30. Demostración del efecto de reducir la proporción de perlas por debajo del 55% del volumen total de sólidos.



Se preparó una pintura apropiada para su uso como pigmento base, utilizando equipo de dispersión a altas velocidades, de acuerdo con la siguiente fórmula:

		<u>Partes</u>
5.	lechada de perla clara, 10-40 μ	10,3
	lechada de perla blanca, 2-10 μ	8,5
	solución de amoniaco (28%)	0,5
	pigmento de dióxido de titanio, tipo rutilo	13,0
10.	espesador polimérico	0,8
	solución dispersante	2,0
	agente de coalescencia	0,4
	emulsión acuosa acrílica (50% de sólidos; temperatura mínima de formación de película 18°C; dureza Tukon, 1,0%; tamaño aproximado de partícula 0,2 μ)	15,0
15.	agua	0,9

En este pigmento base, las perlas comprenden 40% del volumen de los sólidos, en contraste con los 67% del Ejemplo 3. La perla fué pigmentada para proporcionar una reflectancia inferior a 30% según se describe en el Ejemplo 6 y aplicado a un panel de prueba con brocha. Al examinarse, se encontró que el panel exhibía un alto grado de cizallamiento, una apariencia moteada causada por la presencia de manchas de brillo y aguas en la película. El panel del pigmento base del Ejemplo 3, descrito en el Ejemplo 6, no mostraba estos defectos.

EJEMPLO 8

Demostración del efecto de alterar las cantidades relativas de perlas mayores y menores.

Se prepararon 2 pigmentos bases, referido en adelante como (a) y (b), de acuerdo con el procedimiento y utilizando



do los materiales y cantidades del Ejemplo 3 a excepción de que las cantidades de perlas utilizadas en estas fueron sustituidas por las siguientes cantidades:

		(a)	(b)
5.	lechada de perla clara, 10-40 μ	22,5	41,7
	lechada de perla blanca, 2-10 μ	34,6	18,6

Las cantidades de emulsión espesa comprendían el mismo volumen total de perlas que las cantidades utilizadas en el Ejemplo 3, pero en (a) las perlas más grandes comprendían 35% del volumen total de las perlas, y en (b) comprendían 65% del volumen total de las perlas. Ambas cantidades quedan fuera del volumen de perlas grandes requerido de 45-55% del volumen total de perlas en contraste con el Ejemplo 3 en el que las perlas más grandes comprendían 50% del volumen total de perlas.

Se pigmentaron dos pigmentos base según se describe en el Ejemplo 6 y después aplicaron a paneles con brocha. La película del pigmento base (a) mostró cizallamiento inaceptable y la (b) tenía una apariencia aceptable pero era muy susceptible a manchado y frotamiento. La base pigmentada del Ejemplo 3 no exhibía tales defectos.

EJEMPLO 9

Preparación de un pigmento base utilizando un formador de película no acuosa.

Se secaron emulsiones espesas de perlas de ambas gamas de tamaño de 2-10 μ y 10-40 μ , y las perlas secas resultantes se mezclaron de modo que las perlas de la gama de tamaño 10-40 μ comprendían 50% del volumen de las perlas secas mezcladas.

Se dispersaron 10 partes de rutilo de dióxido de ti-



5. tanion en 20 partes de una solución al 40% en xileno de un aceite de soja/alquido de glicerolftalato de una longitud de aceite de 50%. A esta mezcla se añadieron 5 partes de las perlas secas de polímero y 10 partes de xileno y los agregados dispersados por molido de arena y mezclado. A continuación las base resultante fué filtrada.

10. La base fué pigmentada con un pigmento que comprendía una dispersión de azul de ftalocianina en un medio compatible con xileno para proporcionar una gama de pigmentos y películas de la pintura así preparada fueron aplicadas a paneles de prueba con brocha. Se encontró que colores azules con reflectancias G superiores a 60% mostraban soltura aceptable, pero los de reflectancia G inferiores a esta cantidad fueron inaceptables.

15.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Australia, con fecha 1 de mayo de 1974, bajo el número PB. 7409; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita

25. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE PINTURA MATE; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1.- Procedimiento para la obtención de composiciones de pintura mate, consistente en pigmento dispersado en un



5. vehículo de pintura líquida, caracterizado porque como mínimo 55%, pero no superior a 90%, en volumen del contenido no volátil de la pintura comprende perlas de polímero que entran dentro de la gama de tamaños comprendida entre 2 - 10 μ y 10 - 40 μ , siempre que 45 - 55 % del volumen total de las perlas comprenden perlas de un diámetro de 10 - 40 μ , y porque cuando se requiere que una película seca de pintura tenga reflectancia, según se define anteriormente, superior a 65%, se seleccionan perlas de ambos tamaños de modo que sean blancas y opacas; cuando se requiere que una película seca de pintura tenga reflectancia, según se define anteriormente, de 30 - 65%, se seleccionan las perlas dentro de la gama 2 - 10 μ para que sean blancas y opacas mientras que las perlas más grandes se seleccionan para que sean claras; y cuando se requiere que una película seca de pintura tenga reflectancia, según se define anteriormente, inferior a 30%, todas las perlas se seleccionan para que sean claras.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las perlas de tamaño más grande son sólidas y comprenden polímeros que tienen un alargamiento máximo a la rotura del 40%.

15. 3.- Procedimiento para la obtención de composiciones de pintura mate, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 7 NOV. 1975
DULUX AUSTRALIA LTD.-

J. GOMEZ ACEBU Y MUÑOZ
F. Firmado: L. Gesta Feroñades