

(11) *Número de Publicação:* **PT 798317 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C08F210/16 A C08F004/24 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) Data de depósito: 1997.03.20	(73) Titular(es): SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE-BELGIUM(SOCIÉTÉ ANONYME RUE DU PRINCE ALBERT, 44 1050 BRUXELLES BE
(30) Prioridade: 1996.03.29 BE 9600274	
(43) Data de publicação do pedido: 1997.10.01	(72) Inventor(es): JACQUES BREULET BE
(45) Data e BPI da concessão: 2000.06.28	(74) Mandatário(s): MARTA MARIA BURNAY DA COSTA PESSOA BOBONE RUA ALMEIDA E SOUSA 43 1350 LISBOA PT

(54) Epígrafe: TERPOLÍMERO DE ETILENO PROCESSO PARA A SUA OBTENÇÃO E COMPOSIÇÃO CONSTITUÍDA
ESSENCIALMENTE POR TERPOLÍMERO

(57) Resumo:



DESCRIÇÃO

“TERPOLÍMERO DE ETILENO, PROCESSO PARA A SUA OBTENÇÃO E COMPOSIÇÃO CONSTITUÍDA ESSENCIALMENTE POR TERPOLÍMERO”

A presente invenção diz respeito a terpolímeros estatísticos de etileno adaptados ao fabrico de objectos extrudidos, em particular tubos. A invenção diz respeito mais particularmente a terpolímeros estatísticos do etileno que compreendem unidades monoméricas derivadas de 1-buteno e de 1-hexeno e também a um processo para a sua obtenção, bem como às composições constituídas essencialmente por tais terpolímeros.

Os polietilenos têm vindo a ser utilizados desde há vários anos para a produção de tubos, em particular tubos destinados ao transporte de fluidos sob pressão, designadamente o gás natural e a água potável. Tais tubos devem ter obrigatoriamente boas propriedades mecânicas e possuir um longo período de vida, em particular uma re-sistência à fissuração sob tensão e uma resistência à deformação sob pressões hidrostáticas elevadas.

Os terpolímeros à base de etileno que possuem unidades monoméricas derivadas de 1-buteno e de 1-hexeno vêm descritos na literatura. O pedido de patente de invenção francesa FR-A-2530645 divulga terpolímeros de etileno/1-buteno/1-hexeno que possuem entre 87% e 97% em peso de unidades derivadas do etileno e que possuem uma massa volúmica normal inferior a 930 kg/m^3 . O pedido de patente de invenção europeia EP-A-21605 divulga terpolímeros de etileno/1-buteno/1-hexeno que possuem entre 0,3% e 6,5% mola de unidades derivadas do 1-hexeno e entre 0,6% e 8,2% molar de unidades derivadas do 1-buteno cuja massa volúmica está compreendida entre 910 kg/m^3 e 940 kg/m^3 . Textos descritivos destes terpolímeros da técnica anterior afirmam que servem perfeitamente para o fabrico de

películas. Descobriu-se agora que há terpolímeros estatísticos do etileno que possuem unidades monoméricas derivadas de 1-buteno e 1-hexeno que são particularmente adequados para o fabrico de tubos.

Assim sendo, a presente invenção diz respeito a um terpolímero estatístico do etileno que possui uma massa volúmica normal compreendida entre 936 kg/m^3 e 943 kg/m^3 e que contém:

- entre 98,2% e 99,8% molar de unidades derivadas do etileno,
- entre 0,1% e 0,3% molar de unidades derivadas de 1-buteno e
- entre 0,1% e 1,5% molar de unidades derivadas de 1-hexeno.

Os teores em unidades derivadas de etileno, de 1-buteno e de 1-hexeno do terpolímero de acordo com a invenção são medidas por RMN- ^{13}C , em conformidade com o método descrito por J.C.RANDALL em JMS-REV.MACROMOL.CHEM.PHYS., C29(2&3), p.201-317 (1989), significando isto que os teores em unidades derivadas de 1-buteno e de 1-hexeno são calculados a partir das medições dos integrais das riscas características do 1-buteno (11, 18 e 39,6 ppm) e do 1-hexeno (23,4, 34,9 e 38,1 ppm) relativamente ao integral da risca característica das unidades derivadas do etileno (30 ppm).

Os terpolímeros estatísticos da presente invenção contêm, de preferência, pelo menos 98,5% molar de unidades derivadas do etileno. São particularmente preferidos os terpolímeros que contêm pelo menos 98,8% molar de unidades derivadas do etileno. De forma preferencial, a quantidade de unidades monoméricas derivadas do etileno não vai além de 99,6% molar e mais particularmente não vai além de 99,3% molar.

A quantidade de unidades monoméricas derivadas do 1-buteno nos terpolímeros de acordo com a invenção é preferencialmente de cerca de 0,2% molar.

A quantidade de unidades monoméricas derivadas do 1-hexeno nos terpolímeros de acordo com a invenção é, de preferência, não inferior a 0,3% molar e mais particularmente é não inferior a 0,6%

molar. De forma preferencial, a quantidade de unidades monoméricas derivadas do 1-hexeno não vai além de 1,2% molar. São particularmente preferidos os terpolímeros em que a quantidade de unidades derivadas do 1-hexeno não vai além de 0,9% molar.

Considera-se muito particularmente preferido um terpolímero que contenha entre 98,8% e 99,3% molar de unidades derivadas do etileno, entre 0,1% e 0,3% molar de unidades derivadas do 1-butenos e entre 0,6% e 0,9% molar de unidades derivadas do 1-hexeno.

Foram já obtidos bons resultados com terpolímeros estatísticos constituídos essencialmente por unidades monoméricas derivadas do etileno, do 1-hexeno e do 1-butenos.

Os terpolímeros de acordo com a invenção possuem, de preferência, uma massa volúmica normal compreendida entre 938 kg/m^3 e 940 kg/m^3 quando medida em conformidade com a norma ASTM D 1505.

Os terpolímeros de acordo com a invenção apresentam geralmente um índice de fluidez em fusão, medido a 190°C sob uma carga de 2,16 kg, em conformidade com a norma ASTM D 1238 (1986), designado por $\text{MI}_{2.16}$, que está compreendido entre 0,1 e 0,3 g/10 minutos e de preferência está entre 0,1 e 0,2 g/10 minutos. De um modo geral possuem um índice de fluidez em fusão, medido a 190°C sob uma carga de 5 kg, em conformidade com a norma ASTM D1238, designado por MI_5 , que está compreendido entre cerca de 0,7 e 1,0 g/10 minutos e de preferência entre 0,8 e 0,9 g/10 minutos. Os terpolímeros de acordo com a invenção possuem geralmente um índice de fluidez em fusão, medido a 190°C sob uma carga de 21,6 kg, em conformidade com a norma ASTM D 1238, designado por HLMI, que está compreendido entre cerca de 12 e 20 g/10 minutos e de preferência entre 14 e 18 g/10 minutos.

Os terpolímeros de acordo com a invenção que proporcionam bons resultados revelam uma razão $\text{HLMI}/\text{MI}_{2.16}$ compreendida entre cerca de

70 e 100. De preferência, a razão HLMI/MI_{2.16} está compreendida entre cerca de 75 e 90.

A presente invenção também diz respeito a um processo para a obtenção dos terpolímeros de acordo com a invenção.

Os terpolímeros de acordo com a invenção podem ser obtidos por qualquer processo conhecido para a polimerização de olefinas. De preferência são obtidos por um processo de polimerização em suspensão. O processo de polimerização em suspensão executa-se preferencialmente de uma forma contínua num reactor fechado. A polimerização em suspensão também se efectua geralmente num diluente hidrocarbonado, aromático, cicloalifático ou alifático, a uma temperatura tal que haja pelo menos uma quantidade de 80% em peso do terpolímero formado que seja insolúvel nesse diluente. O diluente utilizado é, de preferência, um alcano de cadeia linear, tal como um composto seleccionado entre n-butano, n-hexano ou n-heptano, ou é um alcano de cadeia ramificada, tal como um composto seleccionado entre isobutano, isopentano ou 2,2-dimetilpropano. O diluente é, de preferência, o isobutano.

A temperatura de polimerização em suspensão é geralmente não inferior a 55°C e de preferência é não inferior a 90°C. A temperatura de polimerização não irá geralmente além de 150°C e de preferência é inferior a 110°C.

A polimerização em suspensão efectua-se geralmente a uma pressão compreendida entre a pressão atmosférica e 4×10^6 Pa. De preferência, a pressão de trabalho é não inferior a $3,8 \times 10^6$ Pa. De um modo geral, regula-se a pressão do etileno de modo a que a concentração do etileno no diluente seja pelo menos 1% molar e de preferência seja pelo menos 3% molar. De um modo geral, regula-se a pressão do etileno de modo a que a concentração do etileno no

diluyente não seja superior a 20% molar e de preferência não vá além de 10% molar.

De um modo geral, regula-se a pressão do 1-hexeno de modo a que a razão ponderal entre 1-hexeno/etileno no diluyente esteja compreendida entre 3 g/kg e 60 g/kg. De um modo preferencial, regula-se a pressão do 1-hexeno de modo a que a razão ponderal entre 1-hexeno/etileno seja pelo menos igual a 10 g/kg e mais particularmente seja pelo menos igual a 20 g/kg. Regula-se a pressão do 1-hexeno, de preferência, de modo a que a razão ponderal entre 1-hexeno/etileno no diluyente não seja superior a 45 g/kg. De uma forma particularmente preferida, a razão ponderal entre 1-hexeno/etileno não irá além de 30 g/kg.

De um modo geral, regula-se a pressão do 1-butenos de modo a que a razão ponderal entre 1-butenos/etileno no diluyente esteja compreendida entre 0,95 g/kg e 3 g/kg. De um modo preferido, regula-se a pressão do 1-butenos de forma a que a razão ponderal entre 1-butenos/etileno seja pelo menos igual a 1,5 g/kg. Regula-se a pressão do 1-butenos, de preferência, de modo a que a razão ponderal entre 1-butenos/etileno no diluyente não seja superior a 2,5 g/kg.

De preferência efectua-se a polimerização em suspensão por meio de um catalisador de óxido de crómio suportado. O suporte é geralmente de tipo inorgânico. De preferência escolhe-se o suporte entre os óxidos de silício, de titânio, de zircónio, de alumínio, de tório e suas misturas. São particularmente preferidos a sílica e um co-gel de sílica/titânio.

O catalisador de óxido de crómio utilizado contém, de um modo geral, pelo menos 0,1% e de preferência pelo menos 0,25% em peso de crómio, relativamente ao peso total do catalisador. Também contém geralmente menos de 5% e de preferência menos de 2% em peso de crómio, relativamente ao peso total do catalisador. De um modo geral obtém-se o catalisador de crómio por impregnação do suporte

com uma solução de um composto de crómio, seguindo-se uma secagem em atmosfera oxidante. Para tal fim é possível utilizar um composto de crómio seleccionado entre os sais solúveis de crómio, tais como os óxidos, o acetato, o cloreto, o sulfato, o bicarbonato ou o acetilacetato. A seguir à impregnação do suporte com o composto de crómio, activa-se habitualmente o suporte impregnado, aquecendo-o sob uma atmosfera de ar ou de oxigénio a uma temperatura compreendida entre 40°C e 100°C e de preferência entre 500°C e 800°C, para transformar pelo menos uma parte do crómio presente em crómio hexavalente.

Os terpolímeros estatísticos de acordo com a invenção são obtidos, de preferência, realizando continuamente a polimerização de uma mistura de etileno, 1-hexeno e 1-butenos, a uma temperatura compreendida entre 90°C e 110°C, em suspensão em isobutano, por meio de um catalisador de óxido de crómio suportado num suporte inorgânico que contenha entre 0,5% e 2% em peso de crómio, pre-activado ao ar a uma temperatura entre 500°C e 800°C.

Os terpolímeros de acordo com a invenção são particularmente adequados para aplicações de produção industrial, quando fundidos, para fazer produtos bastante diversos. Para tal, os terpolímeros são geralmente misturados com os aditivos convencionais utilizados com as poliolefinas, tais como os agentes estabilizadores (agentes antiácidos, antioxidantes e/ou anti-UV), agentes anti-estáticos e agentes adjuvantes de transformação industrial e também pigmentos.

Posto isto, a invenção também diz respeito a uma composição que compreenda um terpolímero de acordo com a invenção e pelo menos um dos aditivos enumerados *supra*. O teor em aditivos na composição é geralmente inferior a 10 e mais frequentemente é inferior a 5 partes por cada 100 partes em peso de terpolímero. São particularmente preferidas as composições constituídas essencialmente por terpolímeros de acordo com a invenção. Tais composições contêm

geralmente pelo menos 95% e de preferência pelo menos 99% em peso de um terpolímero, relativamente ao peso total da composição.

As composições de acordo com a invenção podem ser preparadas por qualquer método conhecido para a preparação de composições poliméricas que incorporem aditivos. Por exemplo, há um método de preparação que consiste em introduzir os aditivos, tais como definidos anteriormente, combinados como mistura pulveriforme, no terpolímero, primeiro à temperatura ambiente, prosseguindo depois a mistura a uma temperatura superior à temperatura de fusão do polímero numa misturadora mecânica ou numa extrusora.

As composições de acordo com a invenção possuem geralmente uma massa volúmica normal, medida em conformidade com a norma ASTM D 1505, compreendida entre 938 kg/m^3 e 945 kg/m^3 e mais particularmente entre 940 kg/m^3 e 944 kg/m^3 .

As composições de acordo com a invenção possuem geralmente um índice de fluidez $MI_{2,16}$ compreendido aproximadamente entre 0,1 e 0,3 g/10 minutos e de preferência entre 0,1 e 0,2 g/10 minutos. Geralmente possuem um índice de fluidez MI_5 compreendido entre cerca de 0,7 e 1,0 g/10 minutos e de preferência entre 0,8 e 0,9 g/10 minutos. As composições de acordo com a invenção possuem geralmente um índice de fluidez HLMI compreendido entre cerca de 12 e 20 g/10 minutos e de preferência entre 14 e 18 g/10 minutos.

As composições de acordo com a invenção que proporcionam bons resultados revelam uma razão $HLMI/MI_{2,16}$ compreendida entre cerca de 70 e 100. A razão $HLMI/MI_{2,16}$ está compreendida de preferência entre cerca de 75 e 90.

As composições de acordo com a invenção caracterizam-se geralmente por terem uma tensão máxima elástica, medida a 23°C e a 100 mm/minuto, em conformidade com a norma ISO 527, compreendida entre cerca de 18 e 25 MPa, uma tensão à ruptura, medida nas mesmas

condições, compreendida entre cerca de 25 e 35 MPa e um alongamento à ruptura, medido nas mesmas condições, não inferior a 550%.

As composições de acordo com a invenção caracterizam-se pelo facto de possuírem uma boa resistência à propagação rápida de fissuras. A resistência à propagação rápida de fissuras mede-se em conformidade com o método S4 descrito no anexo D do projecto de norma ISO/DIS 4437 (versão publicada em 1994). Este método permite determinar a pressão de ar interna mínima à qual pode ocorrer uma propagação rápida de fissuras ao longo de uma secção de tubo feito com uma determinada composição. Para medições feitas segundo o referido método e a uma temperatura de 0°C, as composições de acordo com a invenção resistem geralmente à propagação rápida de fissuras a uma pressão interna pelo menos igual a 1,7 bar.

As composições de acordo com a invenção caracterizam-se pelo facto de terem uma boa resistência à propagação lenta de fissuras, medida em conformidade com o método descrito no anexo F do projecto de norma ISO/DIS 4437 (versão publicada em 1994). Este método exprime, em termos de tempo à ruptura, a resistência à propagação lenta de fissuras num tubo com entalhes, feito com uma determinada composição. As composições de acordo com a invenção apresentam geralmente um tempo à ruptura, medido a 80°C e sob uma pressão hidrostática de 4,0 MPa, superior a 165 horas. Mais vulgarmente possuem um tempo à ruptura superior a 1000 horas.

As composições de acordo com a invenção caracterizam-se pelo facto de apresentarem um nível de resistência à pressão hidrostática, medida em conformidade com a norma ISO TR 9080:1992, que permite classificá-las na categoria PE 80 (MRS 8.0), ou seja, é possível prever que tenham resistência à ruptura a 20°C sob uma pressão hidrostática superior a 8,0 MPa durante 50 anos.

As composições de acordo com a invenção podem ser perfeitamente utilizadas em todos os processos clássicos de

produção industrial de objectos e mais particularmente nos processos de extrusão. Tais composições são particularmente adequadas para a extrusão de tubos, designadamente no caso dos tubos para o transporte de fluidos sob pressão, como sucede no caso do gás natural. As composições de acordo com a invenção caracterizam-se geralmente pelo facto de terem uma resistência aos constituintes do gás, medida sob uma pressão de 2 MPa e a 80°C, em conformidade com o método descrito no anexo B do projecto de norma ISO/DIS 4437 (versão publicada em 1994), superior a 20 horas.

O fabrico de tubos tem lugar normalmente numa cadeia de extrusão que compreende uma extrusora, uma calibradora e um dispositivo de extracção. A extrusão realiza-se geralmente numa extrusora de veio simples e a uma temperatura compreendida entre 150°C e 230°C. A calibração dos tubos pode ser realizada pela criação de uma depressão no exterior do tubo e/ou pela criação de uma sobrepressão no interior do tubo. A invenção também diz respeito aos objectos fabricados a partir da composição de acordo com a invenção, em particular os tubos, designadamente os tubos para o transporte de fluidos sob pressão, obtidos por extrusão de uma composição de acordo com a invenção.

O exemplo que a seguir se descreve serve para ilustrar a invenção. O significado dos símbolos utilizados neste exemplo, as unidades que exprimem as grandezas mencionadas e os métodos de medição de tais grandezas foram já anteriormente explicitados.

Exemplo

Num reactor em circuito fechado, que continha isobutano a uma temperatura de 93°C, introduziu-se continuamente etileno, 1-butenos e 1-hexeno numa quantidade tal que a concentração do etileno no isobutano era igual a 5,2% molar, a razão ponderal entre 1-butenos/

/etileno no isobutano era igual a 1,97 g/kg e a razão ponderal entre 1-hexeno/etileno no isobutano era igual a 28,2 g/kg. Manteve-se constantes a temperatura e as concentrações do etileno, do 1-butenos e do 1-hexeno durante toda a polimerização. Preparou-se um catalisador de oxido de crómio suportado sobre um co-gel de sílica/titânio que continha 1% em peso de crómio (MAGNAPORE®963 de GRACE), previamente activado ao ar a uma temperatura de 595°C, e introduziu-se no reactor numa quantidade conveniente para se conseguir uma produtividade de 10100 kg de terpolímero por hora de polimerização.

A análise por RMN efectuada ao terpolímero produzido demonstrou que este continha 99,0% molar de unidades monoméricas derivadas do etileno, 0,8% molar de unidades monoméricas derivadas de 1-hexeno e 0,2% molar de unidades monoméricas derivadas de 1-butenos.

O terpolímero tinha um índice $MI_{2.16} < 0,2$ g/10 minutos, um índice MI_5 de 0,85 g/10 minutos e um índice HLMI de 16 g/10 minutos.

Preparou-se uma composição à base deste terpolímero, misturando numa misturadora mecânica os constituintes seguintes:

- 99 partes em peso do terpolímero descrito *supra*,
- 0,20 parte de um agente estabilizador anti-UV (TINUVIN®770, sebacato de bis(2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidinilo),
- 0,15 parte de um outro agente estabilizador anti-UV (TINUVIN®327, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-butil-fenil)-5-clorobenzo-triazol),
- 0,30 parte de um agente estabilizador antioxidante (IRGANOX®B255, contém 50% de tetraquis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil-propionato) de pentaeritritilo e 50% de tris(2,4-di-terc-butil-fenil)-fosfito,
- 0,25 parte de um pigmento (SICOTAN®K1011),
- 0,1 parte de um outro pigmento (PALIOTOL®K0961 HD).

Granulou-se esta mistura por extrusão numa extrusora a uma temperatura de 230°C.

Os grânulos obtidos tinham um índice $MI_{2.16} < 0,2$ g/10 minutos, um índice MI_5 de 0,88 g/10 minutos e um índice HLMI de 16 g/10 minutos e uma massa volúmica normal de 943,5 kg/m³.

Fabricou-se um tubo com um diâmetro de 32 mm por extrusão destes grânulos numa extrusora de veio simples a 200°C.

O tubo obtido tinha uma resistência aos constituintes do gás, medida sob uma pressão de 2 MPa e a 80°C, superior a 30 horas.

O tubo obtido tinha uma resistência à pressão hidrostática, medida em conformidade com a norma ISO TR 9080:1992 que permite avaliar a sua resistência à ruptura a longo prazo (50 anos a 20°C), igual a 9,27 MPa, tendo pois sido classificada na categoria PE 80.

De igual modo, fabricou-se também um outro tubo com o diâmetro de 110 mm.

Este tubo resiste à propagação rápida de fissuras, medida a uma temperatura de 0°C, a uma pressão interna superior a 1,7 bar.

Este tubo tem uma resistência à propagação lenta de fissuras, medida a 80°C sob uma pressão hidrostática de 4,0 MPa, superior a 3000 horas.

Lisboa,

O AGENTE OFICIAL



Dr. MARTA BOBONE

Agente Oficial da Propriedade Industrial
Rua Almeida e Sousa, 43 - 1350 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Terpolímero estatístico do etileno que possui uma massa volúmica normal compreendida entre 936 kg/m^3 e 943 kg/m^3 e que contém:
 - entre 98,2% e 99,8% molar de unidades derivadas do etileno,
 - entre 0,1% e 0,3% molar de unidades derivadas de 1-buteno e
 - entre 0,1% e 1,5% molar de unidades derivadas de 1-hexeno.
2. Terpolímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de conter:
 - entre 98,8% e 99,3% molar de unidades derivadas do etileno,
 - entre 0,1% e 0,3% molar de unidades derivadas de 1-buteno e
 - entre 0,6% e 0,9% molar de unidades derivadas de 1-hexeno.
3. Terpolímero de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de ter uma massa volúmica normal compreendida entre 938 kg/m^3 e 940 kg/m^3 .
4. Terpolímero de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de ter um índice de fluidez ($MI_{2,16}$) medido sob uma carga de 2,16 kg, em conformidade com a norma ASTM D 1238, compreendido entre cerca 0,1 e 0,3 g/10 minutos.
5. Terpolímero de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de ter um índice de fluidez (MI_5) medido sob uma carga de 5 kg, em conformidade com a norma ASTM D 1238, compreendido entre cerca 0,7 e 1,0 g/10 minutos.

6. Terpolímero de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de ter um índice de fluidez (HLMI) medido sob uma carga de 21,6 kg, em conformidade com a norma ASTM D 1238, compreendido entre cerca 12 e 20 g/10 minutos.
7. Terpolímero de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de apresentar uma razão entre os índices HLMI/MI_{2,16} compreendida entre cerca de 70 e 100.
8. Processo para a obtenção de um terpolímero de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 7, segundo o qual se polimeriza continuamente uma mistura de etileno, 1-buteno e 1-hexeno a uma temperatura compreendida entre 90°C e 100°C, em suspensão em isobutano, por meio de um catalisador de óxido de crómio suportado num suporte inorgânico que contenha entre 0,25% e 2% em peso de crómio, preactivado ao ar a uma temperatura compreendida entre 500°C e 800°C.
9. Composição constituída essencialmente por um terpolímero de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 7.
10. Composição de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo facto de ter um nível de resistência à pressão hidrostática, medido em conformidade com a norma ISO TR 9080:1992, que permite classificá-la na categoria PE 80.
11. Tubos para o transporte dos fluidos sob pressão, obtidos por extrusão de uma composição de acordo com uma qualquer das reivindicações 9 ou 10.

Lisboa, 21 SET. 2000

O AGENTE OFICIAL



Dr.ª MARTA BOBONE
Agente Oficial da Propriedade Industrial
Rua Almeida e Sousa, 43 - 1350 LISBOA