

LOS POLÍMEROS DE POLIURETANO

y la industria colombiana: una oportunidad para el aceite de palma

POLYURETHANE POLYMERS

and the Colombian Industry: an Opportunity for the Palm Oil Industry

AUTORES



Miguel W. Quintero

José Rodrigo Gómez D.

Departamento de Ingeniería
Química, Universidad de los Andes

Alejandro Boyaca

Departamento de Ingeniería
Química, Universidad Nacional de
Colombia

Palabras CLAVE

Aceite de palma, utilización de polioles e isocianatos, industria oleoquímica, espuma de poliuretano.

Palm oil, use of polyols and isocyanates, biochemical industr, polyurethane foams.

RESUMEN

La utilización de polioles derivados del aceite de palma para la producción de espumas de poliuretano representa una oportunidad más para el desarrollo de la industria oleoquímica colombiana. La valoración de esta oportunidad requiere de un conocimiento básico del mercado del poliuretano, de sus materias primas (polioles e isocianatos derivados del petróleo), de los aspectos físicos y químicos que determinan la calidad final de la espuma de poliuretano y de la estrategia de interacción entre los principales jugadores en la cadena de producción. La consideración de los avances de la industria química en tecnologías similares y la posición del aceite de palma colombiano en un futuro permiten identificar los principales retos para que el desarrollo de polioles sea factible: la integración de los diferentes actores, desde el cultivo del aceite hasta la manufactura de espuma, y el desarrollo tecnológico de productos de consistente calidad que consideren la variabilidad asociada al aceite.

SUMMARY

The use of polyols derived from palm oil for the production of polyurethane foams is a new development opportunity for the Colombian oleo-chemical industry. In order to assess this opportunity, it is necessary to have a basic knowledge of the polyurethane market, of its raw materials (polyols and isocyanates derived from petroleum), of the physical and chemical aspects that determine the end quality of polyurethane foam and the interaction strategies of the main players in the chain of production. By considering the progress obtained by the chemical industry with similar technologies and the expected role of the Colombian palm oil industry in the future allow to identify the main challenges that would make the development of polyols feasible: the integration of the different players, from palm growers to foam manufacturers, and the technical development of products of consistent quality that would take into account the variations associated with oil.

INTRODUCCIÓN AL MERCADO DEL POLIURETANO

Los polímeros de poliuretano están presentes en sectores diversos de la industria. Su amplio espectro de propiedades físicas permite su utilización en la fabricación de espumas flexibles para colchones, cojines, muebles de oficina y asientos de vehículos; de espumas rígidas de excelente aislamiento térmico usadas en refrigeradores, cuartos fríos, bodegas, etc.; de elastómeros, cuya aplicación principal está en la manufactura de suelas de zapatos, y, en general, de recubrimientos, adhesivos, sellantes y ligantes (Randall y Lee, 2000).

Para el año 2000 el mercado mundial de poliuretano se estimaba en 9,3 millones de toneladas, representando el consumo asociado a las espumas flexible y rígida y los elastómeros de poliuretano casi 72% del total (Biesmans, 2000). Para este año se espera un consumo mundial de 11,6 millones de toneladas, ocupando los poliuretanos la sexta posición en el porcentaje de participación del mercado mundial de los plásticos (API End Use Market Survey, 2005). En los últimos quince años, la demanda del poliuretano ha crecido a una tasa superior a 5 %, manteniendo su crecimiento aún en periodos de recesión económica (Biesmans, 2000).

En la actualidad, la industria latinoamericana de poliuretano representa aproximadamente 570.000 toneladas métricas al año, distribuidas 71% en espuma flexible, 22% en espuma rígida y 7% en elastómeros. El mercado andino se estima en 75.000 toneladas por año, 61.000 en espuma flexible, 10.000 en espuma rígida y 4.000 en elastómeros.

QUÍMICA DEL POLIURETANO

Los poliuretanos se sintetizan a partir de la reacción exotérmica de moléculas que contienen al menos dos grupos *isocianato* (N=C=O) con moléculas que poseen átomos activos de hidrógeno, de las cuales las más populares son los denominados *polioles* cuya estructura contiene entre dos y ocho grupos hidroxilo (OH). El grupo isocianato reacciona con los átomos de hidrógeno unidos a átomos más electronegativos

que el carbono (Oertel, 1993). (Un número relativamente limitado de isocianatos y polioles se requiere para satisfacer las necesidades de propiedades físicas y químicas y las condiciones de desempeño requeridas en un sector productivo determinado. El uso adecuado de distintos tipos de catalizadores, tensoactivos y otros aditivos, permite la síntesis del polímero justo en el momento de la manufactura del producto en el cual se desea incorporar, optimizando el ciclo de procesamiento y facilitando la producción a gran escala.

De acuerdo con los tipos empleados de isocianato (aromático o alifático) y polioli (poliéter o poliéster), se obtienen materiales de muy distintas características: espumas flexibles y rígidas, elastómeros termoestables y termoplásticos, adhesivos, recubrimientos, sellantes, fibras, tintas y materiales compuestos. Nuestro interés se concentra por el momento en las espumas.

La formación de espumas es un proceso complejo que envuelve la acción física de diversos ingredientes y dos reacciones químicas fundamentales, a saber, la polimerización y el soplado (Herrington, 1991). La reacción denominada de “gelación” (Figura 1), ocurre entre los grupos isocianato e hidroxilo, y constituye un proceso de polimerización por etapas, del cual resulta un polímero entrecruzado

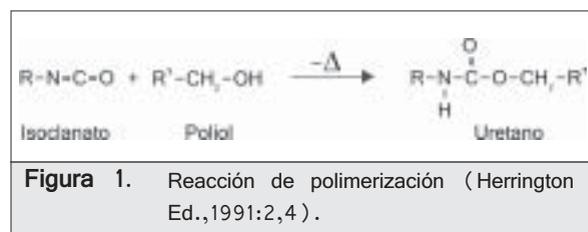


Figura 1. Reacción de polimerización (Herrington Ed., 1991:2,4).

La reacción llamada “de soplado” tiene lugar entre dos grupos isocianato y una molécula de agua, generándose dióxido de carbono y un polímero de urea (Figura 2).

ESPUMA FLEXIBLE DE POLIURETANO

Cerca de 90% de las espumas flexibles producidas se sintetiza a partir de polioles tipo poliéter y una mezcla específica de isocianatos aromáticos, el diisocianato de tolueno, conocido como TDI¹. La estructura resul-

¹ En espumas de alta resiliencia, también se emplean mezclas de diisocianato de difenilmetano (MDI puro) con TDI.

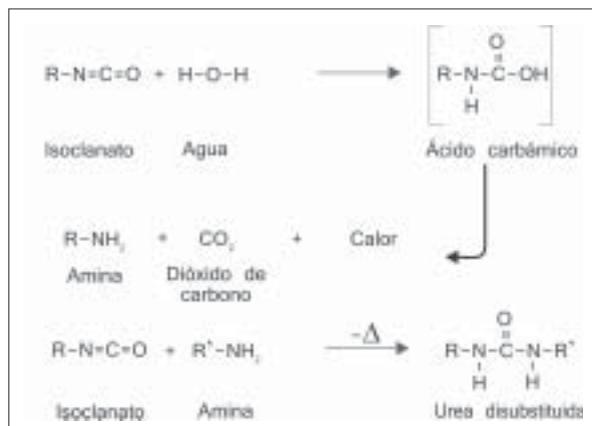


Figura 2. Reacción de soplado, formación de dióxido de carbono y amina que luego reacciona de nuevo para producir polímero de urea (Herrington Ed., 1991: 2, 4).

tante se compone de celdas abiertas que poseen un diámetro equivalente entre 300 y 600 micrones, cuyos vértices y aristas están compuestos de polímero reticulado de poliuretano.

Las propiedades finales de la espuma dependen de la geometría de las celdas (morfología de la espuma) y de las características del polímero contenido en los elementos estructurales de la espuma (morfología del polímero).

La proporción de cada uno de los componentes de la formulación, el correcto balance entre polioliol e isocianato y las condiciones de proceso determinan tanto la morfología del polímero como la de la espuma (Herrington, 1991).

Formulación de una espuma flexible

El conjunto de los ingredientes necesarios para elaborar la espuma en la proporción adecuada se conoce como formulación de la espuma. Las formulaciones se presentan por lo común en un formato basado en 100 partes por peso de polioliol; los otros ingredientes se expresan, en consecuencia, en partes por cien partes de polioliol (o polioliol), notación que se abrevia del inglés como PHPP (Oertel, 1993). La cantidad de isocianato que se va a utilizar se calcula con base en el llamado índice de isocianato, que refleja la relación estequiométrica entre los grupos isocianato y los grupos poseedores de un hidrógeno activo (hidroxilo, por ejemplo).

Una formulación típica de espuma flexible se describe en el orden correcto de adición en la Tabla 1

Tabla 1. Formulación de una espuma flexible (Herrington Ed., 1991:9,26)

Componente	PPHP*
Polioliol	100
Agua	3
Tensoactivo de silicona	1,5
Catalizador aminico	0,37
Agente físico de expansión	25
Catalizador organometálico	0,475
Isocianato TDI 80	37,7
Índice	100

Una misma formulación resulta en espumas de diferentes propiedades físicas al ser aplicada en distintas condiciones ambientales (presión atmosférica, temperatura y humedad), con tipos diferentes de máquina (de lote o continua) o siguiendo procedimientos diversos de adición y mezcla de los componentes de formulación. Por tanto, debe ser desarrollada para las condiciones específicas de operación, resultando siempre necesario regular los niveles de los catalizadores. Es práctica común adicionar una pequeña cantidad de agua para generar -al reaccionar con isocianato- dióxido de carbono, el cual sirve como agente de expansión único o en combinación con otras sustancias (por ejemplo, cloruro de metileno).

Procesamiento de la espuma flexible

La espuma flexible se produce industrialmente en forma de bloques -de los cuales se cortan las láminas de dimensiones específicas requeridas- o mediante un proceso de moldeo, donde las piezas con la geometría deseada son obtenidas directamente. Las espumas de bloque encuentran su mayor aplicación en la manufactura de colchones. En el contexto mundial, la mayor parte se elabora con máquinas de producción continua, aunque en los países en desarrollo el espumado discontinuo, conocido como "de cajón", -que requiere de una menor inversión de capital- cubre una porción importante de la demanda. En América Latina, en términos relativos, el sector "cajonero" es en particular importante en Brasil y Colombia.

El mayor uso de la espuma flexible moldeada, motivado por las exigencias de diseño, reside en la industria automotriz, en la fabricación de asientos para

automóvil. Se utilizan dos técnicas de moldeo: curado en caliente y curado en frío (o proceso de alta resiliencia). La primera utiliza una temperatura más elevada en el proceso y formulaciones muy similares a las de la espuma de bloque convencional, con excepción del empleo de polioles con un porcentaje pequeño de hidroxilos primarios y de un sistema de catalizadores ligeramente diferente.

La técnica de moldeo en frío se desarrolló posteriormente para utilizar una menor cantidad de energía externa. La alta reactividad de los ingredientes garantiza una reacción completa a una temperatura menor. Con esta técnica, se han desarrollado espumas con resiliencia² de no menos del 60%, llamadas de alta resiliencia.

Propiedades físicas de la espuma

Las propiedades físicas críticas de una espuma flexible de poliuretano son: la densidad, la dureza³, la resiliencia, la resistencia al desgarre y la deformación permanente. Ellas constituyen, junto con una adecuada procesabilidad⁴, los criterios fundamentales para seleccionar una determinada formulación. En casos específicos la permeabilidad relativa al aire, la elongación y la resistencia a la tracción tienen también un papel importante.

La densidad está determinada por la cantidad de agentes de soplado presente en la formulación. El agente primario de expansión es el dióxido de carbono, generado durante la reacción de isocianato con agua. También se emplean otros agentes soplantes externos, siendo el cloruro de metileno el más popular. Estos agentes se caracterizan por ser líquidos de bajo punto de ebullición que se evaporan gracias al calor liberado en las reacciones de polimerización. Naturalmente, cuánto mayor sea la expansión, menor será la densidad de la espuma.

La dureza de la espuma depende fundamentalmente de la cantidad de urea di-sustituida presente en el polímero y, en menor grado, de la presencia de estructuras de alofanatos y biuretas. Al aumentar el nivel de agua en la formulación incrementa la dureza de la

espuma como consecuencia de la formación de agregados de urea, pero al mismo tiempo se reducen otras propiedades críticas, principalmente la deformación permanente. Un aumento de la cantidad de agentes de expansión soplantes externos a expensas del dióxido de carbono resulta en una disminución de la dureza.

La selección correcta del índice de isocianato en una formulación de espuma tiene una gran influencia sobre la dureza. Para la producción de espuma flexible en forma de bloques, el índice utilizado comúnmente fluctúa entre 105 y 115 (Herrington, 1991:A. 12). Por regla general, al incrementar el índice, la dureza de la espuma aumenta. Sin embargo, existe un punto a partir del cual el valor de dureza no aumenta y, en contraste, propiedades como la elongación, la resistencia a la tracción y la resiliencia sufren un deterioro. En espuma flexible moldeada el índice usado de isocianato se encuentra por lo general entre 85-110 (Herrington, 1991, A.12), tanto para curado en caliente como para el proceso en frío. En este caso, a diferencia de lo que sucede con la espuma flexible de bloque, la variación de la dureza con el índice es menos visible, puesto que la sobrecarga de material en los moldes -que genera densidades de la espuma por encima de su densidad de crecimiento libre- hace que los efectos sean menos notorios.

ESPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO

La espuma rígida es un material celular compuesto de un polímero de poliuretano -la fase continua-, que contiene en celdas cerradas una mezcla de gases cuidadosamente seleccionada -la fase dispersa. Se diferencia de la espuma flexible en dos aspectos fundamentales: posee una mayoría de celdas cerradas -mayor del 95%- en las cuales los gases se encuentran dispersos, y el polímero de poliuretano que le confiere su estructura tiene un alto módulo de elasticidad, producto de una elevada reticulación. Por la primera característica la espuma rígida encuentra su principal uso como aislante térmico en la industria de refrigeración (neveras, cuartos fríos, botelleros, etc.) y en la construcción (bodegas, residencias, etc.) (Oertel, 1993).

2 Resiliencia es la medida de la elasticidad de la espuma.

3 Dureza es la capacidad de la espuma de soportar carga.

4 Es una medida de la robustez del sistema químico de poliuretano y su respuesta frente a variaciones aleatorias razonables en las condiciones de proceso diarias.



Formulación de la espuma rígida

La formulación de la espuma rígida (Tabla 2) se diseña de igual modo con base en 100 partes de mezcla de polioles. La elección de los polioles adecuados es crítica porque conforman el esqueleto macromolecular de la espuma. De acuerdo con la aplicación se usan polioles poliéter (COC) y polioles poliéster (unidad repetitiva O=C-O). Los catalizadores empleados son en su mayoría aminas terciarias, que facilitan el balance entre las reacciones de expansión, gelificación y trimerización, y determinan la velocidad de formación de enlaces uretano, urea e isocianurato.

El papel de los agentes de expansión es el de favorecer la expansión de la mezcla reaccionante y contribuir -dada su permanencia en el interior de las celdas- en el elevado aislamiento térmico de la espuma. La baja conductividad térmica de la mezcla gaseosa contribuye de manera significativa a la capacidad de aislamiento térmico. Los agentes más empleados en la actualidad son hidrocarburos (ciclopentano e isopentano) y compuestos fluorocarbonados (HFC-245fa, HFC-365mfc) e hidrofluorocarbonados (HCFC-141b). Los surfactantes (polisiloxanos) y el agua complementan la formulación de la espuma (Gómez y Quintero, 2004).

Propiedades físicas de la espuma rígida

Las propiedades más importantes de la espuma rígida son la densidad y su distribución en la pieza, la conductividad térmica, la resistencia a la compresión y la estabilidad dimensional con la temperatura. Los valores de densidad fluctúan, de acuerdo con la aplicación, entre 32 y 42 kg/m³ (Oertel, 1993). Densidades más altas contribuyen a elevar la resistencia a la compresión y la estabilidad dimensional.

Componente	PPHP*
Poliol	100
Agente físico de expansión	6
Surfactante de silicona	2
Catalizador aminimico exp/gel	1,8
Catalizador curado	0,2
Isocianato polimérico MDI	110
Índice	120

La conductividad térmica, comúnmente expresada como factor K, es la propiedad más importante en espumas rígidas de poliuretano usadas para aislamiento térmico. Tiene en cuenta las contribuciones de los distintos mecanismos de transferencia de calor: conducción a través del polímero sólido y la mezcla de los gases; convección en la celda gaseosa (despreciable si el tamaño de celda es menor de 0.3 mm) y radiación.

CADENA PRODUCTIVA

Producción de isocianatos

La producción mundial de isocianatos se estima en aproximadamente 5,5 millones de toneladas. El disocianato de difenil metilo (MDI) y el disocianato de tolueno (TDI) dominan el mercado mundial. El MDI con 61,3% de participación se utiliza en la producción de espumas rígidas, elastómeros, en algunas aplicaciones de espuma flexible y como ligante en la producción de madera aglomerada (Thorpe, 2000). Es un derivado del petróleo producido a partir de la anilina, el formaldehído y el gas fosgeno. La parte final del proceso involucra una destilación fraccionada de la cual se desprenden dos productos: el MDI puro -utilizado para elastómeros- y el MDI crudo, conocido comercialmente como MDI polimérico, usado para espuma rígida y moldeada flexible.

El otro isocianato producido a gran escala es el TDI, cuyo consumo representa 34,5% del mercado mundial (Thorpe, 2000). Para fabricar el TDI tolueno se hace reaccionar con ácido nítrico para convertirlo en nitrotolueno, produciendo una mezcla isomérica que se hidrogena catalíticamente para obtener diamina de tolueno (TDA). Ésta, al reaccionar con el gas fosgeno, produce una mezcla de isocianatos que -cuando destila- genera una corriente con una proporción 80/20 de los isómeros 2,4 y 2,6 respectivamente (TDI 80) Esta mezcla se puede separar aún más para producir TDI 2-4 puro y una mezcla isomérica 2,4/2,6 (Thorpe, 2000).

Producción de polioles

Los polioles poliéter son actualmente los más utilizados, contando con una participación en el mercado mundial del 90%. Su producción se inicia con la

transformación del etileno y propileno, procedentes del gas licuado del petróleo (LPG), en sus óxidos respectivos. El óxido de propileno (PO) es el más usado. Para este año, se esperan consumir 4,25 millones de toneladas de PO en la síntesis de polioles poliéter, representando 70% de la producción mundial estimada de este óxido (Randall y Lee, 2000: 89).

Para la obtención del polioli el óxido seleccionado se adiciona, en presencia de un catalizador usualmente básico, a un compuesto llamado iniciador, que contiene en su molécula al menos dos hidrógenos activos, normalmente un alcohol o una amina (glicerina, sorbitol, etilendiamina, etcétera). La reacción de adición es terminada cuando se alcanza el peso molecular deseado. Posteriormente, el polioli es neutralizado para controlar la basicidad y purificado. Los polioles poliéter son ampliamente utilizados en la producción de espumas flexibles y rígidas.

Los polioles poliéster se producen a partir de la poli-condensación de un ácido dicarboxílico y un glicol. Sus aplicaciones incluyen la manufactura de espuma flexible de alto desempeño, suelas de zapato, elastómeros y espuma rígida con alta estabilidad térmica. De acuerdo con su estructura, los polioles poliéster pueden ser alifáticos, aromáticos, policarbonatos y aquellos basados en caprolactonas. La demanda mundial de estos cuatro clases de polioles poliéster se estima en aproximadamente 950.000 ton (Randall y Lee, 2000: 107). Los costos asociados al rendimiento de la reacción (65%) y a las materias primas (diácidos carboxílicos) restringen su producción a aplicaciones especiales.

Producción de productos formulados

No basta con contar con polioles e isocianatos de excelente calidad. Para la aplicación específica y teniendo en cuenta las propiedades buscadas, es preciso mezclarlos en forma adecuada entre ellos y con los otros aditivos (catalizadores, tensoactivos, agentes soplantes). Esta es la función que cumplen las casas dedicadas a la formulación de poliuretano, llamadas “casas de sistemas”, principales jugadores de la cadena. Su tecnología reside en la capacidad de interpretar las necesidades específicas del consumidor final y reflejarlas en la formulación apropiada.

PRODUCCIÓN DE POLIOLES A PARTIR DE RECURSOS RENOVABLES

La historia del poliuretano ha estado vinculada en menor medida con la utilización de recursos renovables. La sucrosa, un iniciador importante en la producción de polioles poliéter para espuma rígida, se obtiene de la caña de azúcar (Oertel, 1993: 8). El triglicérido del ácido ricinoleico, conocido como aceite de higuera o aceite de castor, ha sido un componente presente con relativa frecuencia en las formulaciones de poliuretano. Este compuesto tiene en su estructura un doble enlace (C9-C10) y un grupo hidroxilo secundario. Con 2,7 grupos de hidroxilo por mol y un número hidroxilo de 160 mg KOH/g, se ha utilizado en la fabricación de recubrimientos, elastómeros, espumas rígidas, semi-rígidas, sellantes, adhesivos y espumas flexibles (Díaz, 1995).

El más reciente uso de materiales renovables en la industria del poliuretano es el aprovechamiento de las insaturaciones presentes en la estructura de los triglicéridos de los aceites vegetales para colocar grupos hidroxilo OH con miras a la utilización del producto final como polioli.

Una de las primeras patentes que reportan la utilización de triglicéridos hidroxilados en la síntesis de poliuretano fue la de Bluth y colaboradores [Bluth, 1995]. Se obtuvo un prepolímero para la producción de espumas con alta retardancia a la llama, a partir de polioles sintetizados mediante la epoxidación e hidroxilación del aceite de soya.

Entre 2001 y 2003, Petrovic & Javni & Guo patentaron a nombre de Pittsburg State University [Petrovic & Javni & Guo, Patente, 2001] el proceso para la obtención de polioles derivados del aceite de soya y la producción posterior de espuma flexible de poliuretano. A partir de epóxidos de aceite de soya en mezcla con alcoholes y agua, se obtuvieron valores hidroxilo de hasta 250 mg KOH/g. Este proceso fue llevado a escala industrial de forma exitosa. Compañías como Dow Chemical, Bayer, Henkel, Cognis, Unichema, Envirofoam Chemicals y United Soy Systems, han destinado importantes sumas de investigación en procesos orientados a la obtención de distintos tipos

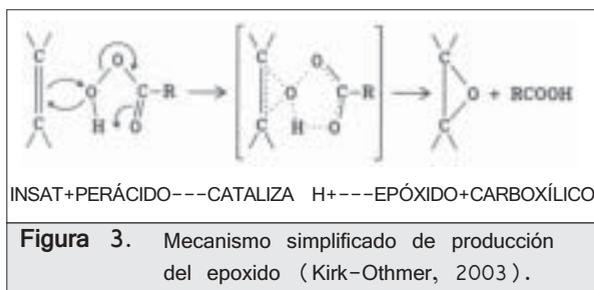


de polioles basados en aceites vegetales para diversas aplicaciones [Reed, 2005].

POLIOLES PRODUCIDOS A PARTIR DE ACEITE DE PALMA UTILIZADOS PARA SINTETIZAR ESPUMA RÍGIDA Y FLEXIBLE EN COLOMBIA

En Colombia, los departamentos de Ingeniería Química de las universidades de los Andes y Nacional de Colombia, sede Bogotá, apoyados por Colciencias y Promicolda SA, se encuentran estudiando la producción de polioles derivados del aceite de palma a partir de su epoxidación y posterior hidroxilación con monoalcoholes.

La epoxidación del aceite de palma consiste en la reacción controlada entre un agente altamente oxidante, usualmente un perácido(-COOOH) y los dobles enlaces presentes en el aceite; el resultado es la formación de grupos oxirano (COC) sobre la estructura del triglicérido (figuras 3 y 4). La reacción



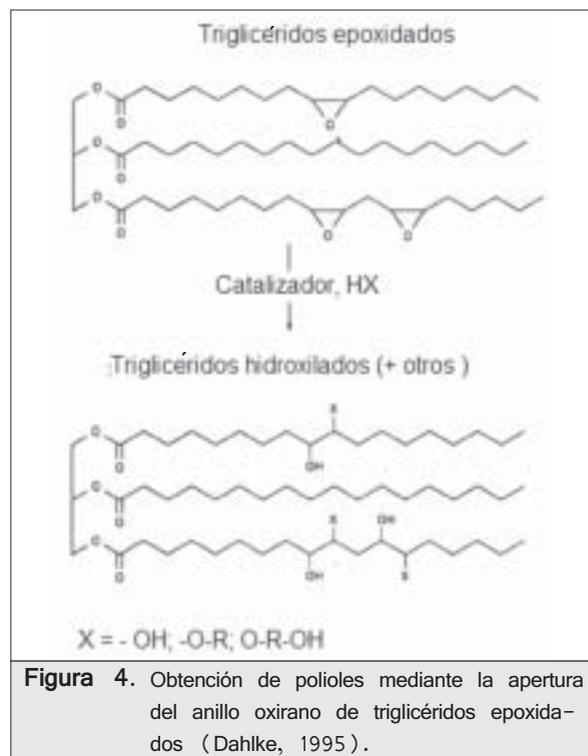
de epoxidación avanza principalmente en la fase oleosa, es considerablemente exotérmica (250 kJ/mol, de ahí la importancia de su preciso control) y es catalizada por ácidos fuertes. El producto resultante, conocido como aceite epoxidado, en el caso de la soya ha sido ampliamente estudiado desde los años cincuenta y se produce comercialmente a gran escala (Petrovic, 2003).

La hidroxilación del aceite epoxidado resulta en la formación de un poliol. Esta reacción bifásica consiste en la adición de hidrógenos provenientes de una mezcla de alcoholes o de sustancias donadoras de

protones (X—H+), a los oxígenos oxirano formados en la epoxidación (Figura 4); al final se obtienen grupos hidroxilo (OH) ubicados sobre la estructura del triglicérido. El compuesto polihidroxilado resultante puede o no cumplir con los requerimientos para ser considerado como poliol en la industria del poliuretano. A diferencia de la epoxidación, se cuenta con menos información en la literatura referente a la hidroxilación de aceites epoxidados vegetales.

POSIBILIDADES Y POTENCIAL PARA LOS POLIOLES PRODUCIDOS A PARTIR DE ACEITES VEGETALES EN COLOMBIA

La cadena de producción de la industria del poliuretano se encuentra basada en el petróleo y sus derivados. Dichos procesos se han optimizado continuamente desde que Otto Bayer sintetizó por primera vez el poliuretano en 1937 (Oertel, 1993: 11). Estos procesos son económicos, eficientes y resultan en productos de alto desempeño. Cualquier nueva materia prima que quiera desempeñar un papel en el mercado del poliuretano, en particular, en polioles,



deberá ser de bajo costo o resultar en el mejoramiento del desempeño y la calidad del producto final.

El aceite de palma, al ser un recurso renovable de producción extensiva, constituye un atractivo importante para la producción de poliols. El adecuado manejo de la variabilidad de la composición del aceite es uno de los principales retos tecnológicos para la sustitución de los poliols derivados del petróleo con miras a asegurar la calidad de la espuma y la repro-

ducibilidad de los ciclos de manufactura. Aquí reside la importancia sobre el establecimiento de una cadena productiva con actores especializados que con el objetivo específico de general valor en la industria del poliuretano comience en el cultivo y extracción del aceite, pase por la producción del poliol y el apropiado desarrollo de las formulaciones y finalice con la manufactura de los bienes de consumo terminales, en este caso las espumas.



BIBLIOGRAFIA

- 2004 Alliance for Polyurethane Industry (API). 2005. End-use Market Survey. *Executive Summary*. Alliance for the polyurethane industry (API).
- Biesmans, G. 2000. The Global Polyurethanes Market. *En: Randall, D; Lee, S. (Eds). The polyurethanes Book, Huntsman Polyurethanes*. John Wiley y Sons. (United Kingdom): 9-21.
- Dahlke, B; *et al.* Polyhidroxy Fatty Acids and Their Derivatives from Plant Oils. *Journal of American Oil Chemist Society*. 72 (3). 1995.
- Gómez, JR; Quintero, MW. 2004. El HFC-245fa: aislamiento térmico de tercera generación. Tecnología del plástico. Febrero.
- Gómez, JR. 2003. Evaluación del agente soplaente HFC-245fa para espuma rígida de poliuretano. Universidad de los Andes. Departamento de Ingeniería Química.
- Herrington, R; Porter J. Editors. 1991. *Flexible Polyurethane Foams*. The Dow Chemical Company.
- Klempner, D; Frisch, K. 1991. *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*: 51-52.
- Petrovic, Z; *et al.* 2001. Method of making natural oil-based polyols and polyurethanes therefrom. Feb 3, 2004. Patent No US 6,686,435 B1 y US 6,433,121 B1.
- Oertel, G. (Ed). 1993. *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Material, Applications, Properties*. Hanser Publisher. Munich. (Alemania).
- Sparrow, D. 2000. Polyols. *En: Randall, D; Lee, S. (Eds). The polyurethanes Book, Huntsman Polyurethanes*. John Wiley y Sons. (United Kingdom): 89-112.
- Thorpe, D. 2000. Isocyanates. *En: Randall, D; Lee, S. (Eds). The polyurethanes Book, Huntsman Polyurethanes*. John Wiley y Sons. (United Kingdom): 63-87.