

# O que são os poliuretanos

M. Natália da Clara, Clara Santos,  
João C. Bordado <sup>a</sup>

A descoberta da ligação uretano remonta ao ano 1849 quando Wurtz e Hoffmann estudaram a reacção entre um isocianato e um composto com grupos funcionais álcool.

A produção industrial destes compostos só se iniciou a partir de 1937, ano em que foram descobertas aplicações para os uretanos.

A partir deste momento estavam criadas as condições para que os poliuretanos fossem dos segmentos de indústria dos polímeros que tem vindo a sofrer maior desenvolvimento.

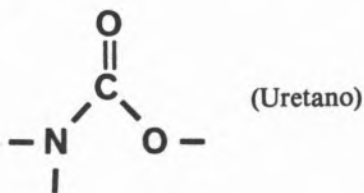
Dado o grande desenvolvimento verificado e a versatilidade dos produtos com ligação uretano a gama de poliuretano é tão vasta que se torna complexa a sua classificação físico-química.

Os poliuretanos podem-se agrupar na seguinte classificação topológica:

- Espumas (flexíveis, semi-rígidas e rígidas)
- Elastómeros microcelulares
- Elastómeros sólidos, os quais incluem tintas, vernizes, colas e os poliuretanos termoplásticos

tendo cada um destes tipos um grande número de variantes específicas de acordo com a forma de aplicação ou transformação.

Quimicamente os poliuretanos são caracterizados pela ligação uretano



a qual aparece repetida várias vezes, mas não necessariamente de uma forma regular. Para além do grupo uretano, outros grupos podem fazer parte da molécula do polímero, tais como os grupos éster, éter, alofanato, ureia, amida, etc.

Os dois reagentes necessários para a reacção de formação de um grupo uretano são um isocianato e um composto com uma função álcool. Os isocianatos podem no entanto reagir com outros compostos que contenham hidrogénios móveis: água, aminas primárias e secundárias, ácidos carboxílicos, amidas.

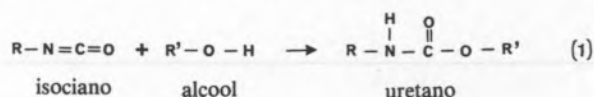
O processo mais usado na produção dos poliuretanos é o que envolve a reacção de um composto com dois ou mais grupos funcionais álcool, tal como um poliol poliéter ou poliol poliéster, com um isocianato di ou poli-funcional.

## FORMAÇÃO DOS POLIURETANOS

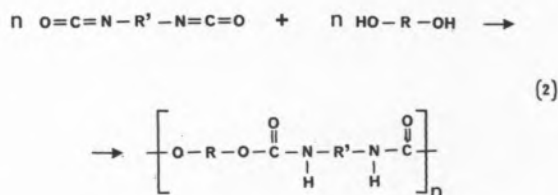
De entre os processos que têm lugar durante a reacção destacam-se dois fundamentais:

- Formação de matriz sólida de poliuretano
- Expansão que conduz à formação de uma espuma (no caso da produção de espumas ou elastómeros microcelulares).

A formação da matriz sólida resulta da reacção química, a qual é por vezes designada de gelificação, entre um álcool polifuncional ou poliol e um poli isocianato por forma a dar origem a um poliuretano ramificado. A reacção base (1) entre um isocianato e um álcool pode ser representada do seguinte modo:



Se em vez de um mono álcool e um isocianato se usarem reagentes difuncionais, produz-se-á um poliuretano de cadeia linear <sup>(2)</sup>



O que esquematicamente se representa na fig. (1)

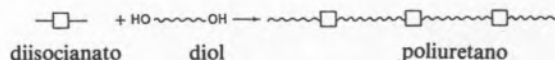


Fig. (1)

Para se conseguirem produzir poliuretanos com estrutura tridimensional ter-se-ão que usar pelo menos um dos componentes, o isocianato ou o poliol com uma funcionalidade 3 ou superior. Será por exemplo o caso da reacção entre um diisocianato e um poliéter triol (fig. (2)).

<sup>a</sup> QUIMIGAL — DIVISÃO DE PLÁSTICOS  
E ESPECIALIDADES QUÍMICAS  
Direcção Industrial — Estudos e Desenvolvimento  
2830 BARREIRO

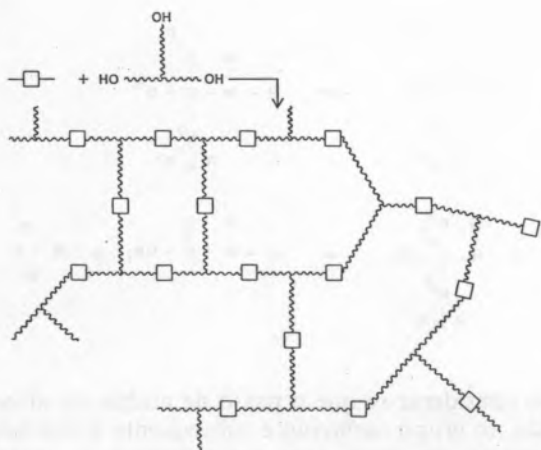
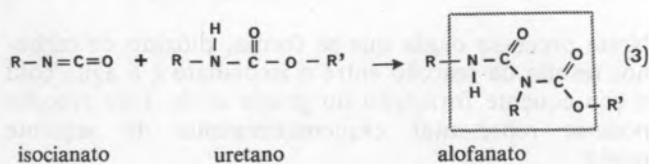


Fig. 2

Para além da funcionalidade dos monómeros existem também algumas reacções secundárias que podem contribuir para o grau de reticulação do polímero, sendo as principais as seguintes:

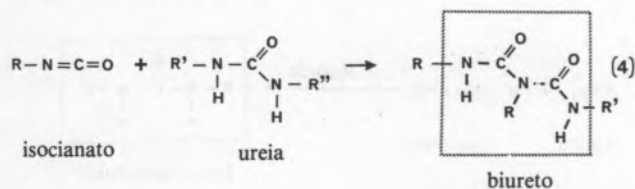
#### Formação do Grupo Alofanato

A temperaturas elevadas ( $>100^{\circ}\text{C}$ ) ou a temperaturas inferiores na presença de alguns catalizadores os grupos uretano reagem com o excesso de isocianato dando origem a ligações alofanato (3).



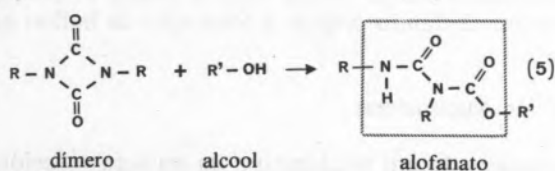
#### Formação do Grupo Biureto

De modo análogo ao anterior, os grupos ureia reagem com os grupos isocianato para dar origem a grupos funcionais biureto (4).

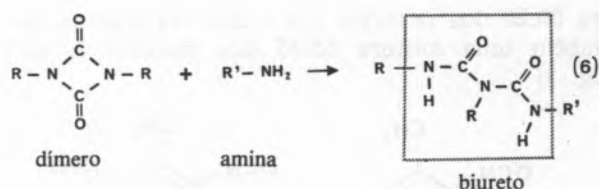


#### Dimerização e Trimerização dos Isocianatos

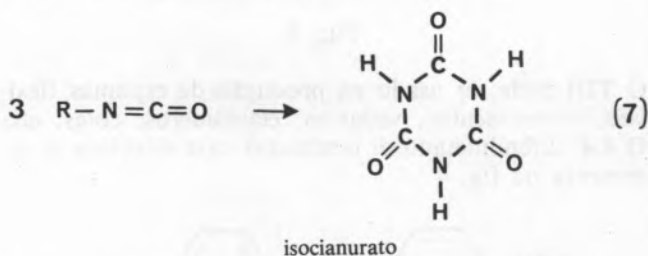
Em certas condições reaccionais de temperatura, e na presença de catalizadores, os isocianatos podem dimerizar e trimerizar. Os dímeros, menos reactivos, podem, no entanto reagir com os álcoois dando origem a alofanatos (5)



ou com os grupos aminas dando origem a biuretos (6):



Na reacção de trimerização forma-se o anel isocianurato o qual pode contribuir de forma significativa para o grau de ramificação do poliuretano (7):



Como consequência das reacções anteriormente esquematizadas (1 a 7) verificam-se as seguintes alterações na mistura reaccional:

- Aumento de temperatura de mistura reaccional (passos elementares exotérmicos)
- Aumento de viscosidade da mistura líquida até que se obtém o que macroscopicamente se pode designar por sólido

Na mistura reaccional não existe somente o polioli e poliisocianato mas outros componentes necessários à formação do poliuretano com as características requeridas.

Uma mistura reaccional típica tem na sua constituição os seguintes componentes: polioli, catalizadores, agente expansão, agente nucleador ou tensioactivo, poliisocianato, outros aditivos específicos.

Resumidamente as características essenciais de cada uma destas matérias-primas podem ser enumeradas:

#### Poliois

Os dois principais tipos de poliois usados na produção de poliuretano são poliéster poliois e poliéter poliois. Os poliéter são normalmente usados na fabricação de espumas rígidas, semi-rígidas, flexíveis e vedantes enquanto que os poliéster são usados sobretudo para a produção de elastómeros, revestimentos e fibras têxteis.

A estrutura dos poliois envolvidos na formação de um poliuretano é um factor determinante na estrutura molecular que o polímero apresentará a qual por sua vez condiciona as propriedades macroscópicas do poliuretano nomeadamente a sua dureza, rigidez, resistência química, alongamento, etc.

#### Poliisocianatos

Os isocianatos mais usados industrialmente são o 4,4' diisocianato do difenil metano (MDI), o diisocianato de tolueno (mistura de isómeros) (TDI) e modificações destes produtos.

O tolueno diisocianato é geralmente usado como mis-

tura 80:20 dos isómeros 2,4 e 2,6. Na Europa usa-se também uma mistura 65:35 dos mesmos isómeros. (Fig. 3)

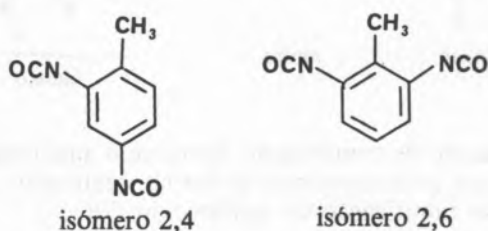


Fig. 3

O TDI pode ser usado na produção de espumas flexíveis, revestimentos, vedantes, elastómeros, colas, etc. O 4,4' difenilmetano di isocianato cuja estrutura se representa na fig. 4

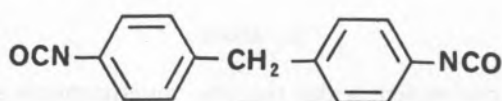
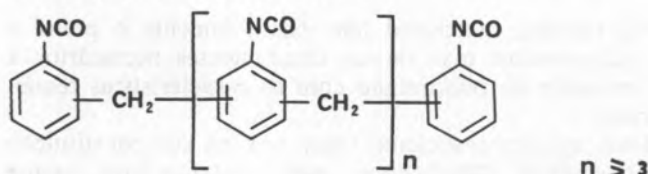


Fig. 4

é usado geralmente na produção de espumas rígidas, elastómeros, alguns revestimentos e fibras têxtil de poliuretano. Podendo também usar-se um MDI modificado por mistura com formas poliméricas de funcionalidade 3 ou superior que podem ser representadas abreviadamente da seguinte forma



### Catalizadores

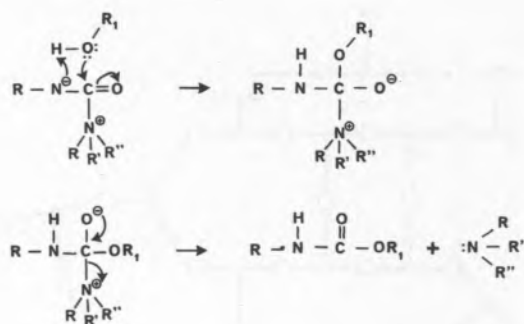
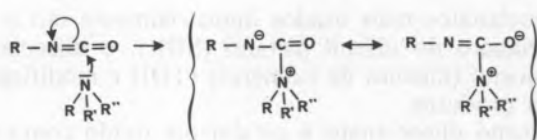
A catálise é de importância vital na produção dos poliuretanos, porque afecta não só a velocidade das reacções químicas responsáveis pela propagação, extensão e ramificação da estrutura molecular do polímero, como também interfere no grau de conversão final que se consegue a baixas mobilidades moleculares, designado na gíria por grau de "Cura".

A eficiência de "cura" tem, como é fácil compreender, bastante influência nas propriedades finais do polímero obtido.

Os catalizadores mais activos são as bases de Lewis e certos compostos organometálicos. Estes são mais específicos para a reacção do isocianato com o poliol sendo os de estanho os mais usados (por exemplo o octoato estanho).

As bases normalmente usadas são aminas terciárias que catalisam tanto a reacção do isocianato com o poliol como com a água.

O mecanismo de catálise por uma amina terciária pode representar-se esquematicamente do seguinte modo:



Deve considerar-se que o passo de ataque do álcool activado ao grupo carboxilo é subsequente à coordenação do protão ao azoto com carga formal  $\ominus$ , porque o mecanismo concertado de 4 centros é entropicamente pouco provável.

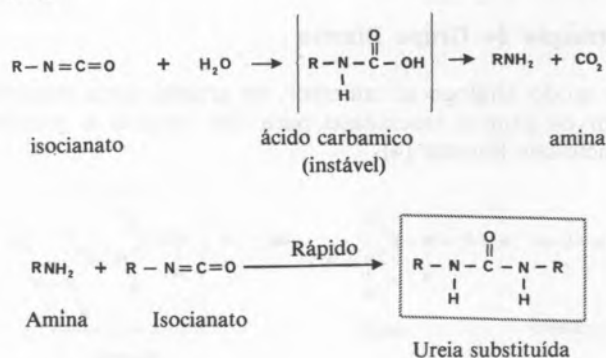
### Agente Expansor

A expansão resulta essencialmente da formação de um gás no seio da mistura reaccional, conduzindo assim ao aumento do volume global com paragem de crescimento quando a pressão interior nas células iguala a tensão resistente das paredes da célula da espuma ou do elastómero microcelular.

A produção das bolhas gasosas pode fazer-se por dois processos:

#### Processo químico

Neste processo o gás que se forma, dióxido de carbono, resulta da reacção entre o isocianato e a água com a consequente formação do grupo ureia. Esta reacção pode-se representar esquematicamente do seguinte modo:



#### Processo físico

Neste processo o gás obtém-se por vaporização de um líquido de baixo ponto de ebulição adicionado à mistura reaccional, que não interfira nas reacções.

O líquido normalmente usado é o triclórofluorometano mais conhecido industrialmente por Freon 11 cujo ponto de ebulição é de 24°C. Como o passo principal da reacção é exotérmica, quando a temperatura da mistura reaccional atinge aquele valor o Freon 11 começa a vaporizar-se dando origem à formação de bolhas gasosas.

### Agentes Nucleadores

A presença de um tensoactivo na mistura reaccional é essencial para o controlo do processo de expansão. Este componente tem três funções:



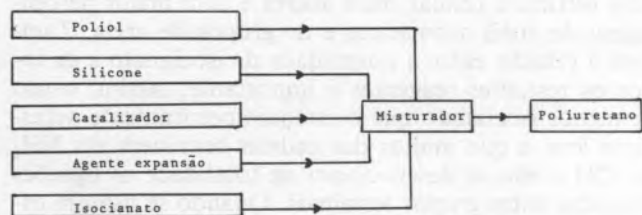
- Obtenção de uma mistura homogênea de todos os componentes.
- Nucleação mais rápida e fácil das bolhas.
- Estabilização das bolhas durante a expansão, evitando a coalescência e o consequente colapso da espuma antes de se atingir um grau de polimerização adequado. A estabilização é conseguida quer através da diminuição do conteúdo energético das grandes interfaces quer por uniformidade da pressão no seio das diversas bolhas.

Os tensioactivos geralmente usados são óleos de silicone específicos para esta aplicação.

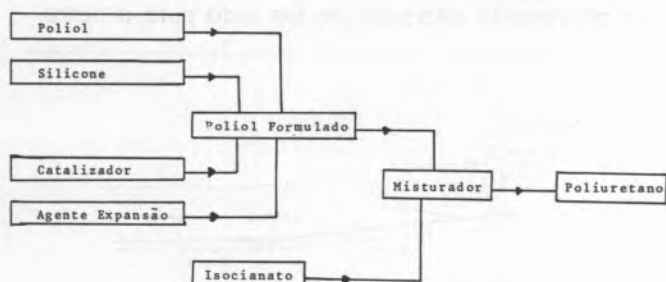
## PROCESSOS INDUSTRIAIS DA PRODUÇÃO DE POLIURETANUS

Os componentes da mistura reaccional podem ser fornecidos individualmente ou como sistema de dois componentes, os quais dão origem ao poliuretano quando são misturados nas proporções estequiométricamente correctas.

No caso em que se parte dos componentes individualizados o processo de produção designa-se normalmente por "ONE-SHOT" o qual se pode representar esquematicamente do seguinte modo:

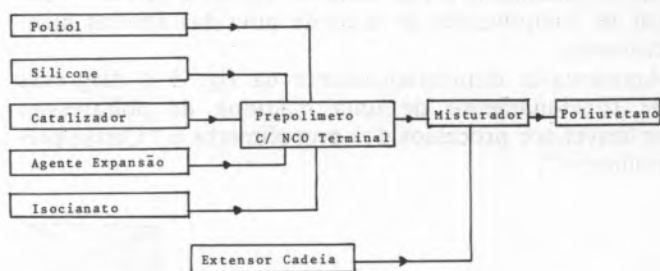


Numa versão prática deste processo todos os componentes com excepção do isocianato são misturados previamente pelo fabricante de matérias-primas. Neste caso o utilizador só necessita de misturar dois componentes o que torna mais rigorosa a sua homogeneização e simplifica a máquina de mistura a usar. Este processo tem como desvantagem a impossibilidade de se poder alterar a formulação durante o processo de fabrico do poliuretano



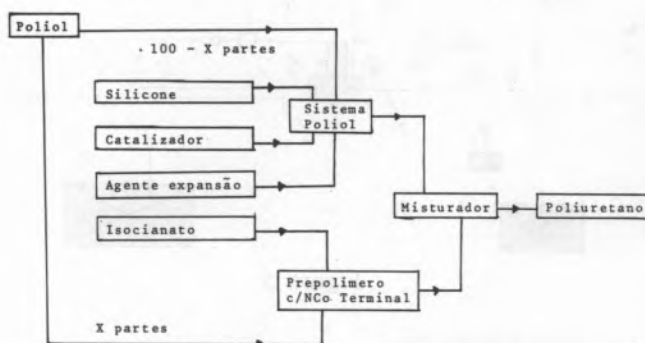
Para além do processo de três componentes referido anteriormente existem mais três alternativas as quais se podem representar esquematicamente da seguinte forma:

### Sistema Prepolímero



Neste caso todos os componentes são misturados, pelo fabricante de matérias-primas, fazendo-se reagir o poliol com o isocianato em excesso obtendo-se um prepólímero de peso molecular médio com grupos terminais isocianato. Este prepólímero e um extensor de cadeia de baixo peso molecular são posteriormente misturados pelo utilizador. Os extensores de cadeia normalmente usados são dióis que reagem com os grupos isocianatos terminais do prepólímero dando origem ao poliuretano.

### Sistema "Quasi-Prepolímero"



Neste caso o produtor de matérias-primas faz reagir previamente parte do poliol com o isocianato obtendo-se um prepólímero com grupos isocianatos terminais e mistura o resto do poliol com todos os outros componentes formando um sistema.

Estes dois componentes são posteriormente misturados pelo utilizador reagindo o poliol do sistema com os grupos terminais do prepólímero dando origem ao poliuretano.

### Sistema "FROTH"



Neste sistema a variante é utilizar dois agentes expansão, sendo um deles o Freon 11 e o outro o Freon 12 que tem um ponto de ebulição mais baixo ( $-28^{\circ}\text{C}$ ) ou mesmo ar comprimido.

As máquinas utilizadas na produção de poliuretanos são normalmente projectadas de forma a permitir aplicar os componentes de mais de uma das formas mencionadas.

Apresenta-se esquematicamente na fig. 5 o diagrama de funcionamento de uma máquina de poliuretano aplicável aos processos dos prepolímeros e "Quase-prepolímero".

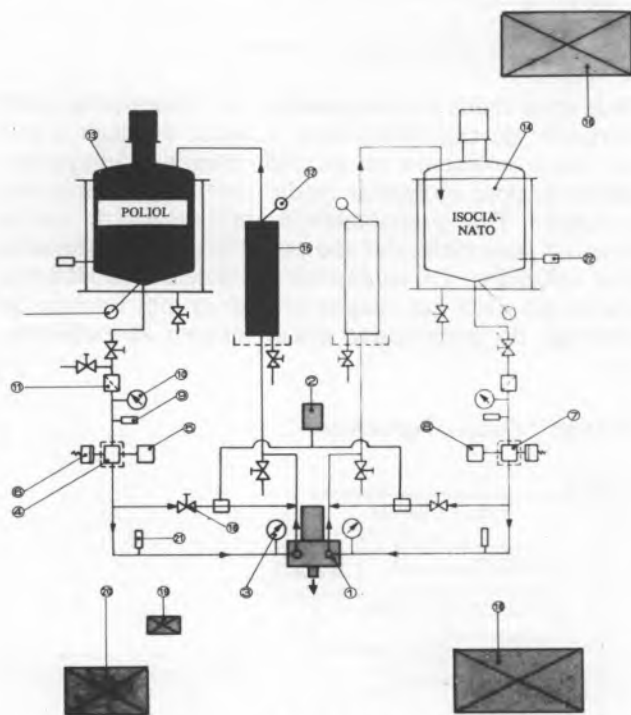


Figura 5

- 1 — Cabeça misturadora
- 2 — Selector de alta-baixa pressão
- 3 — Indicador de pressão
- 4 — Bomba doseadora de polioli
- 5 — Motor da bomba doseadora de polioli
- 6 — Válvula de segurança
- 7 — Bomba doseadora do isocianato
- 8 — Motor da bomba doseadora de isocianato
- 9 — Alarme para pressões muito baixas
- 10 — Indicador de pressão
- 11 — Filtro
- 12 — Termómetro
- 13 — Tanque de polioli
- 14 — Tanque de isocianato
- 15 — Permutador de calor
- 16 — Válvula de agulha (Regulação)
- 17 — Circuito hidráulico
- 18 — Controlador automático da temperatura dos reagentes
- 19 — Painei secundário de controle
- 20 — Painei principal de controle
- 21 — Alarme para pressões muito altas
- 22 — Alarme de nível baixo para os reagentes

A obtenção de um poliuretano com uma estrutura adequada a determinado fim depende de se conseguir um equilíbrio delicado entre um conjunto de variáveis de natureza física e química como por exemplo a viscosidade da mistura reaccional e a forma como varia ao longo do tempo a sua tensão superficial, a actividade do catalizador na reacção, o tipo de agente de expansão, a eventual existência de gases dissolvidos, a concentração e tipo do agente nucleador, temperatura reaccional etc.

Todos estes factores vão influenciar as condições em que se vão dar as reacções de formação do poliuretano bem como a sua estabilidade, o que em última análise

determina a estrutura celular do polímero. Dado o grande número de variantes que podem aparecer na estrutura dos poliuretanos estes podem ser considerados entre os polímeros mais versáteis nas suas aplicações. Os poliureanos podem dividir-se em grandes grupos cada um deles apresentando uma grande diversidade de características.

## ESPUMAS FLEXÍVEIS

Estas espumas são obtidas a partir de políeis de baixa funcionalidade (2 ou 3) e de peso molecular entre 2000 e 7000 (poliéter ou poliéster). Deste modo obtém-se um pequeno número de ligações cruzadas e uma estrutura molecular bastante flexível.

Para estas espumas a baixa reactividade do polioli e também o facto de se usar nomeadamente como isocianato o "TDI" que tem baixa reactividade leva à necessidade de usar catalizadores de estanho para impedir a fuga de gás da espuma e um fenómeno que é designado vulgarmente por "colapso". Nestas espumas pretende-se obter uma estrutura celular de células abertas o que obriga a um controle delicado das quantidades de reagentes, catalizadores e outros aditivos como os tensoactivos.

A relação dos reagentes afecta decisivamente a estrutura e as propriedades da espuma. Assim, para a obtenção de espumas de menor densidade usa-se uma maior quantidade de água e de isocianato por forma a obter uma estrutura celular mais aberta e com maior percentagem de anéis aromáticos e de grupos de ureia. Também a relação entre a quantidade de isocianato e de todos os restantes reagentes é importante. Assim, o uso de menos isocianato que o estequiometricamente necessário leva a que muitas das cadeias terminem em  $\text{NH}_2$  ou  $\text{OH}$  e não se desenvolvam na totalidade as ligações cruzadas entre grupos terminais. Quando se usa um excesso de isocianato os grupos terminais são principalmente isocianato o que leva a formação das ligações cruzadas alofanatos e biuretos.

## Processo de produção de espumas flexíveis

Esta espuma é normalmente produzida em contínuo pelo processo "ONE SHOT" o que quer dizer como vimos que os diferentes componentes são introduzidos em separado mas simultaneamente na câmara misturadora por meio de bomba doseadora. A mistura (fig. 6) vai sendo despejada num tapete deslizante que está coberto com papel. Para obter uma distribuição uniforme do líquido em reacção, a cabeça misturadora tem um movimento alternado de um lado para o outro.



fig. 6

Alguns segundos após cair no tapete o líquido começa a expandir-se e uma camada de 2 cm de espessura transforma-se em cerca de 1-2 minutos numa espuma com 2 cm de espessura.

## Aplicações

As espumas flexíveis constituem cerca de metade da produção de espumas de poliuretano. Entre as principais aplicações contam-se: mobiliário, colchões e assentos para automóveis.

Como aplicações de menor dimensão podem mencionar-se: filtros, brinquedos, esponjas, usos medicinais, etc.

## ESPUMAS RÍGIDAS

Para espumas rígidas em que é necessário obter grande número de ligações cruzadas usam-se poliois de alta funcionalidade e baixo peso molecular. O baixo peso molecular garante um pequeno comprimento de cadeia entre ligações cruzadas.

As ligações de ureia substituída presente no polímero, geralmente em grandes quantidades, tem a sua origem nas reacções do isocianato com a água. Esta reacção é fundamental pois dá origem à formação de anidrido carbónico e, como já foi mencionado, para a obtenção

da estrutura celular característica de uma espuma é necessário a formação de um gás no seio da mistura reaccional.

O facto de se usar na produção de espuma rígida poliois de alta funcionalidade tem ainda a vantagem de fazer com que a reacção de polimerização seja muito rápida dada a grande quantidade de grupos hidroxilo presentes. Além disso o uso de um isocianato muito reactivo na produção de espumas rígidas, normalmente o MDI, torna a reacção de polimerização ainda mais rápida.

Deste modo é possível um rápido aumento de viscosidade que impede que o gás formado na reacção com a água se liberte da mistura.

O facto de o aumento de viscosidade ser muito rápido leva ainda a que a estrutura celular seja de células fechadas, o que tem uma aplicação tecnológica importante. De facto se se usar como agente expensor o triclorofluormetano a baixa condutividade térmica deste quando no estado gasoso leva a que estas espumas sejam excelentes isolantes térmicos como se pode ver pelos valores apresentados na tab. 1.

TABELA 1

Material	K Tip. (Tem. Amb.)		Peso Especif. Típico (Kg/m <sup>3</sup> )	Gama de Temperaturas de Trabalho (°C)	Igual Isolamento		
	W/m°C	Kcal/hm°C			Espessura Equivalente	Peso Equival.	Custos Relativ.
Espuma rígida de PU	0,023	0,020	35	— 180 a 110	1	1,0	1
Poliestireno expandido	0,033	0,028	15	— 150 a 70	1,4	0,6	1,1
Resina Fenólica	0,033	0,028	30	— 200 a 130	1,4	1,2	—
Fibra de vidro	0,034	0,029	65	— 180 a 315	1,5	2,8	4,0
Lã mineral	0,041	0,035	100	— 100 a 980	1,8	5,1	2,0
Cortiça	0,045	0,039	100	— 180 a 94	2,0	5,7	3,0
Amianto (Fibra)	0,052	0,044	160	— 100 a 450	2,2	10,1	9,3
Espuma de vidro	0,054	0,047	144	— 220 a 430	2,4	9,9	16,6
Betão celular	0,139	0,120	550	—	6,0	94,3	1,7

## Processo de produção de espumas rígidas

Podem ser usadas quatro técnicas para a produção destas espumas:

- “One shot”
- Quasi-prepolímero
- Dois componentes
- O sistema “Froth”

## Aplicações

A mais importante aplicação da espuma rígida de poliuretano é em isolamento térmico.

Trata-se de facto de um dos melhores isolantes térmicos conhecidos como se pode ver na tabela 1, e a aplicação em isolamento térmico inicialmente dirigida para a armazenagem criogénica/Painéis “Sandwich” e para a indústria química, tem-se progressivamente alargado à construção civil.

## ESPUMAS SEMI-RÍGIDAS

As espumas semi-rígidas são normalmente utilizadas para a produção de espumas de pele integral. A produção deste tipo de espumas baseia-se principalmente na influência da temperatura na estrutura da espuma.

A espuma de pele integral é produzida no interior de um molde frio (aproximadamente à temperatura am-

biente), usando como agente de expansão um líquido de baixo ponto de ebulição. Como a reacção é exotérmica dá-se um aumento de temperatura da mistura reaccional. Este aquecimento provoca a vaporização do agente expansão, o que facilita a formação das bolhas dado o aumento de temperatura diminuir as forças intermoleculares nas camadas intercelulares fragilizando-as. No entanto, junto à superfície a temperatura atingida é menor uma vez que o molde está frio, pelo que a vaporização do agente de expansão é menor, provocando uma menor expansão e consequentemente uma maior densidade.

Deste modo obtém-se uma espessura com uma densidade superior junto à superfície e menor no interior devido apenas a uma diferença de temperatura da mistura reaccional.

## Processos de produção

Os processos de produção utilizados são baseados num sistema de 2 componentes utilizando máquinas de injeção.

## Aplicações

Estes produtos têm conhecido um enorme desenvolvimento sobretudo em aplicações na indústria automóvel.



## ELASTÓMEROS MICROCELULARES

Os elastómeros microcelulares de poliuretano são preparados normalmente a partir de um polieter diol ou polieter diol de cadeia longa e linear de peso molecular 1000 a 2000. Além deste diol e do diisocianato linear pode estar também presente na mistura uma pequena molécula como um glicol ou uma amina que é costume designar-se por extensor de cadeia, os quais reagem com o isocianato.

Os elastómeros microcelulares podem ser classificados quanto à estrutura que apresentam em homogêneos e de pele integral, de acordo com o aspecto visual de uma secção cortada no elastómero.

A pele integral de 1 a 2 mm de espessura, com um conteúdo muito baixo em células, obtém-se geralmente quando se usa como agente de expansão o Freon 11. O princípio de formação de pele integral é idêntico ao descrito para os sistemas semi-rígidos.

Quanto aos sistemas homogêneos usam água como agente de expansão, dando-se a formação do gás (anidrido carbónico) pela reacção entre a água e o isocianato.

### Processos de produção

De todos os processos apresentados anteriormente o mais usado para este tipo de aplicação é o sistema quasi-prepolímero. Este processo possui a combinação ótima de estabilidade na armazenagem, características de processamento e propriedades mecânicas do produto final.

### Aplicações

A principal aplicação é em solas de sapatos nomeadamente sapatos desportivos.

Com os sistemas de poliéster produzem-se solas homogêneas.

Quanto aos sistemas de polieter usam-se normalmente para produzir solas de pele integral embora seja possível obter-se solas homogêneas de polieter uretano.

Quanto às propriedades mecânicas das solas de polieter e poliéster comparam-se na tabela 2 alguns valores típicos.

TABELA 2

Propriedades	Polieter uretano	Poliéster uretano
Densidade da sola (g/cm <sup>3</sup> ) DIN 53 479	0,6	0,6
Dureza (Shore A) BS 903 A 26	65±5	70±5
Tensão de rotura à tracção (Kg/cm <sup>2</sup> ) DIN 53 504	43	75
Alongamento à rotura (%) DIN 53 504	400	450
Tensão de rasgamento (Kg/cm)	22	30

As solas de poliéster uretano apresentam normalmente uma maior resistência mecânica, mesmo com durezas superiores.

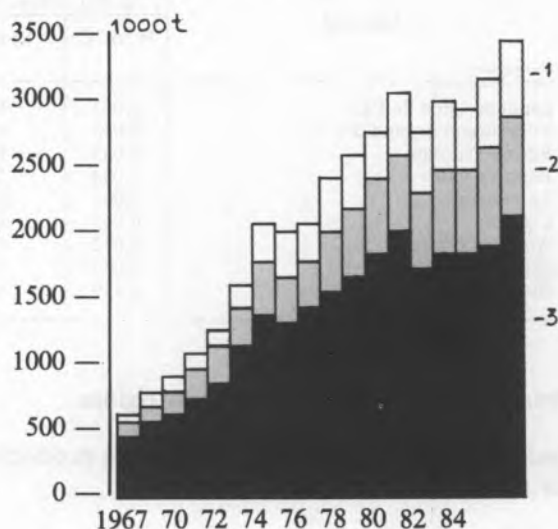
Os sistemas de poliéster uretano são usados na produção de solas de alta resistência, por exemplo para calçado industrial, desportivo e do dia a dia, especialmente para homem e criança.

Os sistemas de polieter uretano de pele integral podem ser usados no fabrico de solas de sapatos de senhora de utilização mais curta condicionada pelas flutuações da moda.

## CONSUMO MUNDIAL DE POLIURETANO

Como já foi referido a grande versatilidade dos poliuretanos e a gama de aplicações existentes faz com que o consumo mundial de poliuretano quintuplicasse desde 1967 tal como se pode ver na Fig. 6. As espumas flexíveis e semi-rígidas são as mais consumidas em 1984 com cerca de 60% do total. As espumas rígidas representam cerca de 25% e a percentagem restante corresponde a poliuretanos microcelulares e não microcelulares usados para revestimentos, colas, etc.

Consumo Mundial de Poliuretano  
(1967-1984)



- 1 — Elastómeros (microcelulares e não microcelulares)
- 2 — Espumas rígidas de alta e baixa densidade
- 3 — Espumas flexíveis e semi-rígidas

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Saunders, J.H.; Frisch, K.C. "Polyurethanes-Chemistry and Technology". Part I Interscience Publishers, 1962.
- 2) Silva, António Gonçalves da; "A estrutura celular da espuma de poliuretanos". Divisão de plásticos e especialidades químicas — Poliois e Resinas — Quimigal, 1980.
- 3) Silva, António Gonçalves da; "Química reaccional e estrutura molecular dos poliuretanos". Divisão de plásticos e especialidades químicas — Poliois e Resinas — Quimigal, 1980.
- 4) Silva, António Gonçalves da; Capelo, António J.C. "A espuma rígida de poliuretano como material isolante". Seminário sobre isolamentos térmicos LNEC — Dezembro de 1980.
- 5) "Flexible slabstock Polyurethane foam", Dow Chemical Company, 1984.
- 6) "Rigid polyurethane foam". Dow Chemical Company, 1984.
- 7) "Le Journal des plastiques", Ed. 1985.
- 8) "Model Meg-ACMA Polyurethane high pressure machine". Maruka Kokoukico, Ltd, 1986.