

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 81 16668

⑤④ Liant pour propergols réticulés à simple ou double base.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 06 B 21/00, 23/00; C 06 D 5/06; C 08 G 18/42, 18/64.

②② Date de dépôt..... 27 août 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : EUA, 11 septembre 1980, n° 186.081.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 12-3-1982.

⑦① Déposant : HERCULES INCORPORATED, société de droit, résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Robert Joseph Baczuk et Anderson Eugene Robinson.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Germain et Maureau, le Britannia, tour C,
20, bd E.-Déruelle, 69003 Lyon.

La présente invention concerne des compositions de liant réticulées améliorées pour des propergols réticulés à simple et à double base. Les compositions de liant selon l'invention permettent d'obtenir des propergols réticulés dont les propriétés mécaniques se conservent mieux que dans les propergols connus au vieillissement dans des conditions de forte humidité.

Des propergols à double base réticulés, comprenant un liant au caoutchouc de polyuréthane polyester ou polyéther plastifié avec un ester nitrique et chargé avec des particules de combustible solide et un oxydant sont connus et décrits, par exemple, dans le brevet U.S. N° 3 956 890 au nom de Davis et la demande de brevet U.S. N° 910 792 déposée le 30 mai 1978 au nom de Robinson, Jr.. Le liant au caoutchouc de polyuréthane utilisé par Davis et Robinson Jr. dans ces propergols comprend de la nitrocellulose et polyéther ou polyester de polyalcool à faible poids moléculaire réticulé avec un polyisocyanate, le polyester de polyol étant le produit de condensation d'un alcool polyhydrique et d'un acide dicarboxylique aliphatique et, de façon typique, un adipate de polyéthylène-glycol à faible poids moléculaire.

Il est un fait bien établi dans le secteur technique des polyuréthanes que lorsque ceux-ci sont à base de polyester, leur résistance à la dégradation hydrolytique est notablement moindre que lorsqu'ils sont à base de polyéther et qu'ils subissent une perte plus importante de leurs propriétés physiques que ces derniers lorsqu'ils vieillissent dans des conditions humides. Cette tendance à l'hydrolyse a fortement restreint le domaine d'application des polyuréthanes à base de polyester et, sauf dans les cas où leur contact avec l'humidité est minime, il n'a pas été possible de tirer pleinement parti de leurs propriétés physiques exceptionnelles. On a constaté aussi que les conséquences indésirables de cette instabilité hydrolytique affectent les propriétés physiques et les performances des compositions propulsives qui contiennent

des liants au polyuréthane à base de polyester et que, de ce fait, les avantages associés à la capacité exceptionnelle de ces liants de retenir de grandes quantités de plastifiant ester nitrique et en particulier de nitroglycérine sont annulés par la dégradation des propriétés physiques qui se produit lors d'un vieillissement en milieu humide.

Un des objets de l'invention est donc de fournir une meilleure composition de liant réticulée pour propergols à simple base et à double base réticulés, ayant de meilleures caractéristiques de vieillissement en milieu humide en ce qui concerne la conservation des propriétés de résistance mécanique par rapport aux compositions de liant connues pour propergols réticulés.

Un autre objet de l'invention est de fournir une composition perfectionnée de liant au caoutchouc de polyuréthane à base de polyester, destinée à être utilisée dans des compositions propulsives à simple base et à double base dans lesquelles on peut obtenir une amélioration importante des caractéristiques de vieillissement en milieu fortement humide tout en conservant un comportement balistique excellent.

Or on a découvert que lorsque certains polyesters de diols qui contiennent à la fois la fonctionnalité d'ester aliphatique et d'ester aromatique sont utilisés pour former le liant au caoutchouc de polyuréthane réticulé, à base de polyester destiné à des propergols réticulés, à simple ou à double base, il en résulte des améliorations dans la stabilisation des propergols au vieillissement en présence d'une forte humidité et, de ce fait, une amélioration importante dans leur comportement balistique. Bien que cette hypothèse ne soit dictée par aucune théorie, on pense que cette amélioration des propriétés provient d'une accentuation de la nature hydrophobe des liaisons du polymère entre les groupes esters conjointement au maintien d'une polarité du polymère suffisante pour donner un paramètre de solubilité approprié, de sorte que des plastifiants énergétiques sont retenus dans la matrice du propergol et

qu'il ne se produit pas de synérèse.

Les polyesters de diols utilisés pour former les liants réticulés selon l'invention sont des produits de condensation à faible poids moléculaire, dont l'état varie entre liquide et solide mou, à terminaison hydroxyle, d'un diol aliphatique contenant de 5 à 9 atomes de carbone et d'une fonction acide dicarboxylique dont 10 à 90 et de préférence 30 à 50 moles pour cent sont constitués par un acide phtalique et 90 à 10 et de préférence 70 à 50% sont constitués par au moins un acide dicarboxylique aliphatique contenant de 5 à 9 atomes de carbone. Le constituant diol est, de façon typique, le 2,2-diméthyl-1,3-propanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,3-hexanediol et autres similaires. L'acide phtalique (ortho) est l'acide phtalique préféré, bien que l'acide isophtalique (méta) et l'acide téréphtalique (para) puissent aussi être utilisés seuls ou mélangés les uns aux autres. Le constituant acide carboxylique aliphatique du polyester de diol est de préférence l'acide glutarique, adipique, pimélique ou subérique ou un mélange quelconque de deux de ces acides ou plus. Les polyesters de diols ont une fonctionnalité hydroxyle moyenne au moins égale à 1,9 environ, ils sont bien connus des professionnels du secteur technique concerné et sont préparés traditionnellement en utilisant un excès de diol pour obtenir une terminaison hydroxyle. Les polyesters de diols préférés ont un poids moléculaire moyen compris entre 1000 et 10 000, environ, et, de préférence, entre 2000 et 5000, environ, des points de fusion compris entre 30 et 50°C, environ, une viscosité de 4000 à 11 000 cps, environ à 60°C, et un indice d'acide inférieur à 1,5 mg/KOH/gramme, environ, ainsi qu'une fonctionnalité hydroxyle de 2.

La nitrocellulose qui peut être utilisée pour former le liant réticulé selon l'invention est une nitrocellulose de qualité propergol et elle a de préférence une viscosité intrinsèque d'environ 0,40 dl/g et une plage de poids moléculaire calculé comprise entre 10 000 et 68 000,

environ. Le rapport de poids entre la nitrocellulose et le polyester de diol dans le liant est compris de préférence entre 0,15 et 0,001, environ. Les composés de nitrocellulose typiques qui peuvent être utilisés dans les compositions de liant selon l'invention sont définis de façon plus complète au Tableau I ci-après:

Tableau I

	Type de nitro-cellulose ⁽¹⁾	Teneur approximative d'azote % poids	Poids moléculaire calculé ⁽²⁾	Viscosité intrinsèque approximative dl/g ⁽³⁾	Viscosité de la solution ⁽⁴⁾
10	RS 18-25cps	12,0	14 000	0,40	18-25 cps sol. à 12,2%
15	RS 1/4 sec	12,0	22 000	0,55	4-5 sec sol. à 25%
	RS 1/2 sec	12,0	33 000	0,72	3-4 sec sol. à 20%
20	RS 3/4 sec	12,0	42 000	0,88	6-8 sec sol. à 20%
	RS 5-6 sec	12,0	68 000	1,47	5-6,5 sec sol. à 12,2%
	Pyrocoton	12,6	120 000	> 2	15 sec sol. à 10%
25	Fulmicoton	13,4	120 000	> 2	15 sec sol. à 10%
	SS 1/4 sec	11,0	22 000	0,55	4-5 sec sol. à 25%
30	SS 1/2 sec	11,0	33 000	0,72	3-4 sec sol. à 20%
	SS 5-6 sec	11,0	42 000	1,47	5-6,5 sec sol. à 12,2%
35	AS 1/2 sec.	11,5	-	-	5-6,5 sec sol. à 12,7%

(1) Les désignations de type RS, SS, AS pour la nitrocellulose se rapportent spécifiquement à des dénominations utilisées par Hercules Incorporated pour les qualités de nitrocellulose vendues par cette société. Une cellulose de type "RS" indique la solubilité de cette cellulose dans des esters tels que les acétates d'éthyle et de butyle, les cétones et les éthers glycoliques. Une nitrocellulose de type "SS" indique la solubilité de cette nitrocellulose dans des mélanges d'alcool et de toluène. Une cellulose de type "AS" est désirable lorsqu'on utilise de l'alcool au lieu d'un hydrocarbure comme diluant. Cf. "Nitrocellulose, Properties and Uses", Hercules Powder Company (1955), notamment pages 8 à 12.

- (2) Poids moléculaire calculé à partir des valeurs de viscosité intrinsèque. Cf. article intitulé "Intrinsic Viscosity of Nitrocellulose", par C.H. Lindsley et M. B. Frank, Industrial and Engineering Chemistry, Novembre 1953, pages 2491 à 2497.
- (3) Viscosité intrinsèque déterminée en utilisant un solvant à l'acétone.
- (4) Viscosité en solution mesurée par le procédé de la bille en chute, en utilisant comme solvant un mélange contenant en poids 20% d'acétate d'éthyle, 25% d'alcool éthylique dénaturé et 55% de toluène.

Les isocyanates polyfonctionnels qui peuvent être utilisés dans la nouvelle composition de liant à l'uréthane selon l'invention ont une fonctionnalité NCO au moins égale à 3. On peut citer comme isocyanates particulièrement appropriés ayant une fonctionnalité au moins égale à 3 des isocyanates aliphatiques tels que celui commercialisé par la société Baychem Corporation et vendue sous la marque DESMODUR, N-100. Des isocyanates aromatiques ayant une fonctionnalité supérieure à 3 existent en tant que fraction à poids moléculaire élevé d'isocyanates mixtes de polyméthylène et de polyphényle, dans lesquels les molécules de diisocyanates ont été éliminées du mélange. Ces composés sont vendus dans le commerce sous la marque PAPI par la société Upjohn Company.

Dans la formulation de la composition de liant à l'uréthane selon l'invention, la stoechiométrie effective de l'uréthane ne doit pas être inférieure à 1,0 environ. Pour obtenir cette stoechiométrie en tenant compte de la présence des divers ingrédients qui, dans la composition du propergol, sont capables de réagir avec l'isocyanate, il est habituellement nécessaire de formuler la composition du liant en donnant aux stoechiométries basées sur l'isocyanate des valeurs plus élevées. Ainsi, dans la composition de propergol selon l'invention, le rapport entre les groupes fonctionnels de l'isocyanate et la fonctionnalité hydroxyle combinée du polyester de diol et de la nitrocellulose est compris entre 1/1 et 1,5/1, environ.

La préparation d'un propergol à double base réticulé en utilisant le liant à l'uréthane selon l'invention

implique généralement celle d'un prémélange d'un plastifiant énergétique et du liant, dans lequel le rapport en poids entre le plastifiant et le liant est principalement déterminé par des considérations balistiques et est habituellement inférieur à 4,5/1 environ et de préférence compris entre 2/1 et 3,5/1, environ. Ce prémélange est placé dans le récipient du mélangeur du propergol, porté à la température appropriée pour le mélange, après quoi on ajoute les ingrédients solides. On ajoute enfin l'agent vulcanisant et le catalyseur et l'on malaxe le propergol pour disperser uniformément les ingrédients.

Les exemples ci-après illustrent de façon plus complète les liants améliorés au caoutchouc d'uréthane selon l'invention et les compositions propulsives à double base réticulées préparées en utilisant ces liants.

Exemple 1

On prépare une composition propulsive contenant le liant à l'uréthane selon l'invention en procédant de la manière suivante:

On fait dissoudre dans de la nitroglycérine (plastifiant) de la nitrocellulose, des stabilisants appropriés et un polyester de diol contenant des groupes OH terminaux, à base d'hexanediol et d'un système acide adipique/acide orthophtalique (rapport molaire 70/30), pour obtenir un vernis homogène fluide. Le polyester de diol est le polyester solide, ayant la consistance de la cire, vendu par la société Hooker Chemical Corp. sous la marque RUCOFLEX S-1019-35; il a un poids moléculaire nominal de 3200, un point de fusion compris entre 40 et 50°C, une fonctionnalité hydroxyle égale à 2 et une viscosité comprise entre 6100 et 11 000 cps à 60°C. On soumet le vernis à un barbotage à l'azote sec pour éliminer l'humidité et d'autres substances volatiles. Cette opération est conduite à une température peu supérieure à la température ambiante (jusqu'à 50°C, environ), avec préfusion du polyester. On ajoute ensuite l'isocyanate polyfonctionnel et les particules de combustibles solides et d'oxydants, qu'on mélange au vernis

pour obtenir une suspension moulable par coulée. Cette dernière opération est aussi effectuée à une température peu supérieure à la température ambiante (jusqu'à 60°C). On ajoute enfin le catalyseur de l'uréthane à la suspension et l'on verse le mélange complet dans un moule approprié, placé dans une étuve fonctionnant à une température peu élevée (jusqu'à 60°C), et on laisse prendre pendant une période d'environ sept jours.

En procédant de la même manière, on prépare une composition propulsive de référence (propergol connu) en utilisant un liant au caoutchouc d'uréthane préparé à partir d'un polyester de diol liquide, de viscosité moyenne, à base de diéthylèneglycol et d'acide adipique (adipate de polyéthylèneglycol vendu par Hooker Chemical Corp. sous la dénomination commerciale de RUCOFLEX S-1011-35), ayant un poids moléculaire nominal de 3200 et une fonctionnalité hydroxyle égale à 2. Les formulations de ces propergols sont les suivantes:

20	<u>Ingrédients</u>	<u>Propergol de référence (% en poids)</u>	<u>Propergol de l'Exemple 1 (% en poids)</u>
	Nitroglycérine	18	18
	Polyester de diol	6	6
	Nitrocellulose (RS 5-6 sec)	0,2	0,2
25	Polyisocyanate (a)	1	1
	Solides du propergol	75	75

(a) DESMODUR, N-100; fonctionnalité NCO: 4-4,5

On coule chacun de ces propergols dans un moule pour éprouvette de traction JANAF et on laisse prendre les échantillons à 49°C pendant sept jours. On préconditionne ensuite les éprouvettes à 25°C pendant 7 jours à une humidité relative de 50%, puis on les enveloppe dans plusieurs couches de feuille d'aluminium et l'on attache les paquets avec du ruban adhésif. On soumet plusieurs de ces éprouvettes à des épreuves de traction uniaxiale à une vitesse d'étirage de 50,8mm par minute en partant du temps zéro. On place les éprouvettes restantes dans un dessiccateur en aluminium contenant un réservoir de glycérol et d'

eau à une concentration apte à produire une humidité relative de 50% à 60°C (norme américaine ASTM E 104-51). Tous les quinze jours au début, puis à des intervalles d'un mois, on retire les éprouvettes et on les place dans un dessiccateur de conditionnement sur du CaSO_4 pendant dix jours à la température ambiante. On enlève ensuite les éprouvettes et l'on effectue les mesures de résistance à la traction uniaxiale (on reconditionne les éprouvettes à une humidité relative de 45% et une température de 24°C avant l'épreuve).

Le Tableau II ci-après donne les résultats d'une comparaison entre le propergol de référence et celui de cet exemple après vieillissement à 60°C dans un milieu ayant une humidité relative de 50%, en ce qui concerne leur comportement à l'épreuve de traction uniaxiale à une vitesse d'étirage de 50,8 mm/minute.

Tableau II
Evolution des propriétés mécaniques
avec le vieillissement

<u>Propergol de référence</u>			
5	Séquence de vieillissement semaines	Résistance à la traction Pa	Module d'élasticité Pa
	Initial	471 601	2 785 483
10	2,6	426 785	2 171 849
	4	393 690	1 875 374
	6	410 927	1 358 267
	8	348 874	1 516 847
	21,7	137 895	337 843
15	constante de vieillissement par semaine (point de transition de premier ordre)	-399,90	-661,90
<u>Propergol de l'Exemple 1</u>			
20	Séquence de vieillissement semaines	Résistance à la traction Pa	Module d'élasticité Pa
	Initial	437 127	1 765 058
	2	436 438	1 475 478
25	4	406 101	1 530 636
	6	440 575	1 599 584
	8	397 138	1 613 373
	12	388 174	1 323 793
30	constante de vieillissement par semaine (point de transition de premier ordre)	-25,51	-110,32

En outre, les valeurs de résistance à la traction ont été obtenues pour des éprouvettes emballées vieilles à 70°, 60°, 49° et 40°C à une humidité relative de 10, 25, 50 et 65% et les résultats (taux de vieillissement pour le point de transition de premier ordre) ont été extrapolés pour déterminer le moment (durée de service effective) auquel une perte de 20% dans l'effort maximal a été réalisée à une humidité relative de 50% et des températures de 26,8°C et 32,2°C. La durée de service pour le propergol de référence et celui de l'exemple est indiquée au Tableau

III.

Tableau IIIComparaison de durée de service

5	<u>Propergol</u>	<u>Energie d'activation calculée</u>	<u>Durée, années</u>	
			<u>à 26,7°C</u>	<u>à 32,2°C</u>
	référence	26,9	27	14
	Exemple 1	22,2	187	93

Exemple 2

On répète la procédure de mélange décrite à l'Exem-
 10 ple 1 en utilisant un liant à l'uréthane préparé à partir
 de nitrocellulose, d'un polyester de diol contenant des
 groupes hydroxyles terminaux, à base d'hexanediol et d'un
 système acide adipique/acide ortho-phthalique (rapport mo-
 laire 50/50) et de l'agent réticulant polyisocyanate. Le
 15 polyester de diol utilisé dans cet exemple est le poly-
 ester solide, à consistance de cire, vendu par la société
 Hooker Chemical Corp. sous la dénomination commerciale de
 RUCOFLEX S-1014-55, qui a un poids moléculaire de 2000, un
 point de fusion de 30 à 40°C, une fonctionnalité hydroxyle
 20 égale à 2 et une viscosité de 4000 à 6500 cps à 60°C.

On prépare aussi un propergol de référence en pro-
 cédant de la même manière et en utilisant le polyester
 indiqué pour le propergol de référence à l'Exemple 1. La
 formulation de ces propergols est la suivante:

25	<u>Ingrédients</u>	<u>Propergol de référence (% en poids)</u>	<u>Propergol de l'Exemple 2 (% en poids)</u>
	Nitroglycérine	20	19,5
	Polyester de diol	6,5	6,5
30	Nitrocellulose (RS 5-6 sec)	0,2	0,2
	(a)		
	Polyisocyanate	1,2	1,5
	Solides de propergol	70	70

(a) DESMODUR, N100; fonctionnalité NCO: 4 à 4,5

On coule chacun de ces propergols dans un moule
 35 pour éprouvette de traction JANAF et on laisse prendre
 les échantillons à 49°C pendant sept jours. On découpe
 dans ces échantillons des éprouvettes de traction JANAF
 de 6,35 mm. On place plusieurs de ces éprouvettes dans un

dessiccateur de conditionnement sur du CaSO_4 pendant 10 jours à la température ambiante, puis on les soumet à l'épreuve de traction uniaxiale à une vitesse d'étirage de 50,8 mm par minute, temps zéro. On place les éprouvettes restantes dans un dessiccateur aluminium contenant un réservoir de glycérol et d'eau à une concentration apte à donner une humidité relative de 50% à 60°C. A intervalles d'un mois, on retire des éprouvettes et on les places dans un dessiccateur de conditionnement sur du CaSO_4 pendant 10 jours à la température ambiante, après quoi on les soumet à l'épreuve de traction.

Le Tableau IV ci-dessous donne les résultats comparés du comportement du propergol de contrôle et de celui de l'Exemple 2 à l'épreuve de traction uniaxiale à une vitesse d'étirage de 50,8 mm par minute.

Tableau IV
Evolution des propriétés mécaniques
avec le vieillissement

<u>Propergol de référence</u>			
20	<u>Séquence de vieillissement semaines</u>	<u>Résistance à la traction Pa</u>	<u>Module d'élasticité Pa</u>
	Initial	730 844	3 764 538
	4	606 738	1 971 901
25	8	468 843	1 151 424
	12	344 738	668 791
	16	193 053	372 317
	constante de vieillissement par semaine		
30	(point de transition de premier ordre)	-55,72	-98,60
<u>Propergol de l'Exemple 2</u>			
35	<u>Séquence de vieillissement semaines</u>	<u>Résistance à la traction Pa</u>	<u>Module d'élasticité Pa</u>
	Initial	668 791	4 067 908
	4	641 212	3 240 537
	8	620 528	3 185 379
	12	599 844	2 847 535
40	16	627 423	4 054 118

Tableau IV (suite)

	Séquence de vieillissement semaines	Résistance à traction Pa	Module d' élasticité Pa
5	21,5	627 423	3 426 595
	constante de vieillissement par semaine (point de transition de premier ordre)	- 15,86	-13,10
10	Les liants réticulés améliorés selon la présente invention donnent des propergols réticulés à simple et double base qui possèdent de meilleures propriétés mécaniques, une meilleure fiabilité et une plus grande sécurité que les propergols connus du même type et ils sont particulièrement efficaces dans les propergols à double base		
15	où la proportion de solides est élevée, c'est-à-dire égale ou supérieure à 70%. Dans ces propergols, le système liant constitue habituellement de 4 à 10%, environ, et de préférence de 5 à 7% en poids de la composition propulsive		
20	réticulée à double base.		
	Le plastifiant énergétique le plus couramment utilisé dans les propergols réticulés à double base est la nitroglycérine. Parmi les autres plastifiants énergétiques qui peuvent être utilisés, on compte des esters nitriques liquides, comme le dinitrate de diéthylèneglycol, le dinitrate de triéthylèneglycol et le trinitrate de butanetriol, ainsi que le bis(dinitropropyl)-acétal, le bis(dinitropropyl)formal et d'autres substances similaires. Ces plastifiants énergétiques sont habituellement utilisés dans une		
25	proportion de 15 à 25%, environ, pourcentages basés sur le poids du propergol. Les plastifiants énergétiques sont stabilisés principalement avec la 2-nitrodiphénylamine, la N-méthyl p-nitroaniline, seules ou mélangées l'une à l'autre.		
30			
35	Les compositions propulsives réticulées contiennent aussi des oxydants solides, habituellement dans une proportion de 45 à 55%, pourcentages basés sur le poids du propergol. Comme exemples des oxydants qui peuvent être incorporés aux propergols réticulés à double base, on		

peut citer des oxydants inorganiques, comme le perchlorate d'ammonium et le perchlorate de sodium, et des oxydants organiques comme la cyclotétraméthylène tétranitramine (HMX) et la cyclotriméthylène trinitramine (RDX), ainsi

5 que des mélanges d'oxydants organiques et minéraux.

Les propergols réticulés à double base peuvent contenir une variété de combustibles, d'adjuvants balistiques, de stabilisants et autres substances couramment employées dans les compositions propulsives composites modifiées, à

10 double base.

- REVENDEICATIONS -

- 1.- Liant réticulé apte à être utilisé comme système liant dans un propergol réticulé, à simple ou double base, dont le liant réticulé est un caoutchouc d'uréthane comprenant un produit de réaction de la nitrocellulose, d'un polyester de diol à faible poids moléculaire et d'un isocyanate polyfonctionnel ayant une fonctionnalité NCO au moins égale à 3, caractérisé en ce que le polyester est préparé à partir d'un diol aliphatique contenant de 5 à 9 atomes de carbone et d'un système acide dicarboxylique dont de 10% à 90% sont constitués par un acide phtalique et le reste, soit 90 à 10%, est constitué par au moins un acide dicarboxylique aliphatique contenant de 5 à 9 atomes de carbone.
- 2.- Liant réticulé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique aliphatique est l'acide adipique.
- 3.- Liant réticulé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le diol aliphatique est l'hexanediol.
- 4.- Liant réticulé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'acide phtalique est l'acide ortho-phtalique.
- 5.- Liant réticulé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'acide ortho-phtalique représente un pourcentage molaire de 30 à 50% de la fonction acide carboxylique.
- 6.- Composition propulsive réticulée à double base, comportant un plastifiant énergétique formé par un ester nitrique liquide, des agents oxydants organiques et minéraux, des combustibles et un liant réticulé, caractérisée en ce que le liant est le caoutchouc d'uréthane selon la revendication 1.