

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 565 236

②1 N° d'enregistrement national :

85 08257

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 L 21/00; B 60 C 1/00.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 31 mai 1985.

③0 Priorité : JP, 1^{re} juin 1984, n° 110,870/84.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 49 du 6 décembre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD
et BRIDGESTONE CORPORATION. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Fumio Tsutsumi, Mitsuhiro Sakakibara,
Yoshihisa Fujinaga, Noboru Oshima et Tatsuo Fujimaki.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Harlé et Phélip.

⑤4 Composition de caoutchouc, comportant un copolymère statistique de dioléfine conjuguée/hydrocarbure aroma-
tique à substitution vinyle, pour confection de bandages pneumatiques.

⑤7 Composition de caoutchouc, comportant un copolymère
statistique de dioléfine conjuguée/hydrocarbure aromatique à
substitution vinyle, pour confection de bandages pneumatiques.

La composition comprend au moins 20 % en poids d'un
copolymère statistique de dioléfine conjuguée/hydrocarbure
aromatique à substitution vinyle. On obtient ce copolymère en
copolymérisant à l'aide d'un amorceur polyfonctionnel d'orga-
nolithium et en couplant avec un composé halogéné d'étain. Le
copolymère contient 3 à 60 % en poids de l'hydrocarbure
aromatique à substitution vinyle, au moins 400 ppm d'étain lié
au copolymère et il présente un indice consistométrique Moo-
ney (ML₁₊₄^{100°C}) de 20 à 200. Par association du copolymère à un
caoutchouc classique, on obtient une composition présentant
une bonne association de résistance au roulement, de résis-
tance au dérapage sur sol humide et une bonne aptitude à la
mise en œuvre.

Application : confection de bandages pneumatiques pour
véhicules automobiles.

FR 2 565 236 - A1

La présente invention concerne une composition de caoutchouc convenant pour être utilisée dans une bande de roulement de bandage pneumatique ayant une faible résistance au roulement, une grande résistance au dérapage sur sol humide et une excellente aptitude à la mise en oeuvre (ou usinabilité).

Il existe, ces derniers temps, une forte demande pour des matières en caoutchouc ayant une faible résistance au roulement et une grande résistance au dérapage sur une surface de route humide (résistance au dérapage sur sol humide), à titre de caoutchouc pour bande de roulement de bandage pneumatique afin de répondre aux exigences de faible consommation en carburant et de sécurité de fonctionnement des véhicules automobiles. Cependant, puisque ces propriétés sont mutuellement contradictoires, des caoutchoucs possédant simultanément et de façon satisfaisante ces propriétés ne sont pas proposés jusqu'à présent. C'est pourquoi, on utilise un mélange de caoutchoucs différents pour harmoniser ces propriétés. Par exemple, on utilise largement, à titre de bande de roulement pour véhicule de tourisme, des mélanges de caoutchoucs formés d'un copolymère de styrène/butadiène comme un copolymère de styrène/ butadiène obtenu par polymérisation en émulsion, un copolymère de styrène/butadiène obtenu par polymérisation en solution, ou analogue, et du polybutadiène à forte teneur en structure cis, du polybutadiène à faible teneur en structure cis, ou analogue. Cependant, ces mélanges de caoutchoucs n'ont pas nécessairement, à un degré suffisant, les propriétés relatives à la (faible) résistance au roulement et à la (forte) résistance au dérapage sur sol humide.

Donc, on a essayé d'améliorer la résistance au roulement, les propriétés liées à la rupture et les propriétés de résistance à l'usure, en utilisant dans le copolymère de dioléfine une liaison copolymère/métal. C'est ainsi que l'on a proposé des copolymères de dioléfine conjugué comportant des liaisons copolymères-métal (Sn, Si, Ge, Pb, etc.) en utilisant un amorceur de type organolithium

(demandes de brevets japonais mises à l'inspection publique sous le n° 57-73 030, le n° 58-122 939 et le n° 58-122 947).

Cependant, dans les copolymères d'une dioléfine conjuguée comportant de la liaison copolymère-métal, il y a encore place pour améliorer, c'est-à-dire diminuer, la résistance au roulement et augmenter l'usinabilité d'une composition de caoutchouc pour bandage pneumatique.

Un objet de l'invention consiste à fournir des compositions de caoutchoucs destinées à être utilisées dans des bandages pneumatiques et pouvant diminuer, voire supprimer, les inconvénients précités sans nuire aux propriétés en rupture et aux propriétés d'usure, ces compositions de l'invention comportant une quantité, indiquée ici, d'un copolymère statistique de dioléfine conjuguée /hydrocarbure aromatique à substitution vinyle, que l'on obtient en utilisant un système particulier d'amorceur et qui contient une quantité particulière d'étain lié au copolymère par couplage avec un composé d'étain halogéné.

Selon l'invention, celle-ci fournit une composition de caoutchouc destinée à servir dans des bandages pneumatiques et qui comprend au moins 20 % en poids (par rapport au poids total du caoutchouc contenu) d'un copolymère statistique de dioléfine conjuguée /hydrocarbure aromatique à substitution vinyle, ce copolymère statistique étant produit par copolymérisation, en présence d'un amorceur polyfonctionnel de type organolithium ou en présence d'un amorceur de type organomonolithium et d'un monomère polyfonctionnel, puis soumission à une réaction de couplage avec un composé comprenant un composé halogéné d'étain, et en satisfaisant aux exigences suivantes :

(i) une teneur en hydrocarbure aromatique à substitution vinyle de 3 à 60 % en poids ;

(ii) une teneur en étain lié au copolymère non inférieure à 400 ppm ; et

(iii) un indice consistométrique Mooney ($ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$) de 20 à 200.

Le copolymère statistique de dioléfine conjuguée/hydrocarbure aromatique à substitution vinyle (que l'on appelle ci-après copolymère de dioléfine conjuguée), que l'on utilise dans l'invention, est produit par copolymé-
5 risation d'une dioléfine conjuguée et d'un hydrocarbure aromatique à substitution vinyle en présence d'un amorceur particulier de polymérisation, du type organolithium, et ce copolymère contient 3 à 60 % en poids, de préférence 3 à 50 % en poids d'hydrocarbure aromatique à substitution
10 vinyle.

Quand la teneur en hydrocarbure aromatique à substitution vinyle est inférieure à 3 % en poids, les propriétés en rupture ou fracture et l'usinabilité sont médiocres, alors que, quand cette teneur excède 60 % en poids, les
15 propriétés en rupture ou fracture et la résistance au roulement sont médiocres.

Comme dioléfine conjuguée, on utilise de préférence le butadiène 1'isoprène et analogues.

Comme hydrocarbure aromatique à substitution vinyle,
20 on utilise de préférence le styrène, 1' α -méthylstyrène, le p-méthylstyrène et analogues.

On soumet le copolymère de dioléfine conjuguée, utilisé dans l'invention, à une réaction de couplage avec un composé comprenant un composé halogéné d'étain, de sorte
25 que la teneur en étain lié au copolymère ne soit pas inférieure à 400 ppm, de préférence non inférieure à 500 ppm. En outre, la limite supérieure pour la teneur en étain est de 10 000 ppm, car il est difficile de produire dans l'industrie un copolymère de dioléfine conjuguée dont la
30 teneur en étain soit supérieure à 10 000 ppm.

On mesure comme suit la teneur en étain lié au copolymère. Pour cette détermination, on dissout à nouveau le copolymère résultant dans du toluène et l'on verse la solution dans une grande quantité de méthanol pour enlever
35 du copolymère le précipité résultant de composé d'étain n'ayant pas réagi. Puis, on détermine, par spectroscopie d'absorption atomique du copolymère, la quantité d'étain

lié au copolymère. Quand la teneur en étain du copolymère est inférieure à 400 ppm, la résistance au roulement devient médiocre.

Dans les fascicules précités des publications japonaises, on peut parvenir à la teneur en étain située dans l'intervalle défini dans l'invention, par exemple, en utilisant le composé d'étain en une proportion supérieure à la quantité nécessaire pour obtenir l'amorceur de type organolithium ou bien en utilisant une grande quantité de l'amorceur de type organolithium avant le couplage avec le composé d'étain, mais la résistance au roulement ne parvient pas alors à se situer dans l'intervalle voulu dans l'invention.

Il est indiqué dans le fascicule du brevet USA-3 956 232 que la flexibilité à l'impact est augmentée, sans élévation de la dureté, quand on commence la copolymérisation avec le composé organique de lithium et qu'on arrête cette copolymérisation à l'aide d'un composé de type R_3SnX (formule dans laquelle R est un groupe alkyle et X est un atome d'halogène). Bien que la teneur en étain dans le copolymère résultant soit alors certainement dans l'intervalle défini dans l'invention, la distribution du poids moléculaire n'est pas large car l'on a alors utilisé un système amorceur différent de celui de la présente invention. Il en résulte que l'usinabilité et les propriétés en rupture ne sont pas satisfaisantes.

D'autre part, quand on utilise le système amorceur selon la présente invention, la distribution du poids moléculaire du copolymère de dioléfine conjuguée que l'on obtient est large et présente un rapport $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ (rapport du poids moléculaire moyen en poids au poids moléculaire moyen en nombre, la mesure étant effectuée par chromatographie en phase gazeuse), non inférieur à 2. En outre, l'indice consistométrique Mooney ($ML_{1+4}^{100^\circ C}$) du copolymère de dioléfine conjuguée selon l'invention se situe entre 20 et 200 et de préférence entre 30 et 150. Quand l'indice consistométrique Mooney est inférieur à 20, les propriétés en rupture

et la résistance au roulement sont médiocres, alors que, quand cet indice excède 200, l'usinabilité est médiocre et la production industrielle s'avère aussi difficile.

On va décrire ci-après la production du copolymère de dioléfine conjuguée selon l'invention. On produit ce copolymère par copolymérisation, en présence d'un amorceur polyfonctionnel de type organolithium ou bien en présence d'un amorceur de type organomonolithium et d'un monomère polyfonctionnel, puis l'on effectue un couplage avec un composé qui comprend un composé halogéné d'étain.

On effectue la copolymérisation de la dioléfine conjuguée et de l'hydrocarbure aromatique à substitution vinyle en opérant dans un solvant tel que le n-hexane, le n-heptane, le toluène, le benzène, le cyclohexane ou analogue, en présence d'un amorceur de type organolithium particulier. Comme amorceur de type organolithium, on peut utiliser des amorceurs polyfonctionnels du type organolithium comme le tétraméthylène-1,4-dilithium, l'hexaméthylène-1,6-dilithium, le 1,3-dilithiobenzène, le 1,4-dilithiobenzène, l'octaméthylène-1,8-dilithium, le 1,4-dilithiocyclohexane et analogues ; et l'on peut aussi utiliser une combinaison d'un amorceur polyfonctionnel de type organolithium et d'un amorceur de type organomonolithium. En outre, on peut effectuer la copolymérisation en ajoutant un monomère polyfonctionnel comme le divinylbenzène, du diisopropénylbenzène, ou analogue à l'amorceur de type organomonolithium comme du n-butyllithium, du sec-butyllithium ou analogue, avant ou pendant la copolymérisation.

Lors de la copolymérisation pour l'obtention du copolymère de dioléfine conjuguée, on utilise de préférence un composé polaire, tel qu'une amine tertiaire, un éther ou analogue, comme agent d'incorporation au hasard, ou de façon statistique, de l'hydrocarbure aromatique à substitution vinyle. De plus, on peut effectuer l'introduction des monomères par introduction de charges partielles ou par une introduction continue d'incréments pour former le copolymère statistique. Après achèvement de la copolymé-

risation, on ajoute un composé halogéné d'étain au système de copolymérisation. Comme composé halogéné d'étain, on peut mentionner du diméthyl-dichloro-étain, du dibutyl-dichloro-étain, du tétrachlorure d'étain, du tributyl-chloro-étain, du butyl-trichloro-étain, du méthyl-trichloro-étain, du dichlorure d'étain et analogues. En outre, on peut utiliser ce composé halogéné d'étain avec un autre agent de couplage, comme un composé halogéné de silicium, un composé halogéné de germanium, un diester de l'acide adipique ou analogue.

Si l'on tient compte des propriétés que l'on souhaite obtenir et si l'on veut une production à l'échelle industrielle, il vaut mieux effectuer la copolymérisation avec un amorceur de type organolithium ne contenant pas moins de 50 moles % d'un composé d'organodilithium et effectuer ensuite le couplage avec un agent de couplage contenant au moins 50 moles % de $RR'SnX_2$ ou SnX_2 (formules dans lesquelles chacun des symboles R et R' représente un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, un groupe aralkyle ou un groupe aryle, et X est un atome d'halogène), ce qui permet d'obtenir le copolymère de dioléfine conjuguée contenant au moins une quantité bien précisée d'étain lié au copolymère et ayant une meilleure usinabilité.

La composition de caoutchouc destinée à être utilisée dans un bandage pneumatique selon l'invention ne comprend pas moins de 20 % en poids, et de préférence 30 % en poids, du copolymère de dioléfine conjuguée ci-dessus. Comme autres caoutchoucs de dioléfine à mélanger à ce copolymère, on peut mentionner du caoutchouc naturel, du caoutchouc de polyisoprène, du caoutchouc de copolymère de styrène et de butadiène, du caoutchouc de polybutadiène, du caoutchouc de type terpolymère d'éthylène, de propylène et d'un diène, du caoutchouc de type terpolymère halogéné d'éthylène, de propylène et d'un diène, et analogues.

Quand la quantité du copolymère de dioléfine conjuguée selon l'invention est inférieure à 20 % en poids,

l'équilibre entre la résistance au dérapage sur sol humide et la résistance au roulement devient non satisfaisant.

A la composition de caoutchouc selon l'invention, on peut ajouter des additifs et de l'agent de vulcanisation que l'on utilise habituellement dans l'industrie du caoutchouc. Comme additifs, on peut citer le noir de carbone, du carbone blanc, du carbonate de calcium, de l'huile d'allongement comme une huile aromatique, de l'huile naphénique ou de l'huile de paraffine, et analogues.

Les exemples suivants sont présentés à titre illustratif et nullement limitatif de l'invention.

Exemples 1 à 6, exemples comparatifs 1 à 7

Polymère A :

Dans un autoclave de 5 litres de capacité, purgé à l'azote gazeux, on introduit 2000 g de cyclohexane, 100 g de styrène, 400 g de butadiène et 20 g de tétrahydrofurane comme composé polaire, et l'on y ajoute 6 millimoles de tétraméthylène-1,4-dilithium comme amorceur de polymérisation. On polymérise le mélange résultant à partir de 20°C dans des conditions adiabatiques, et l'on ajoute après achèvement de la polymérisation 4 millimoles de dibutyl-dichloro-étain. On ajoute ensuite au produit résultant 2,5 g de di-t-butyl-crésol et l'on soumet à enlèvement du solvant et à séchage, de façon usuelle. Il résulte de l'analyse du polymère résultant que la teneur en liaison vinyle et en styrène lié (détermination faite par spectroscopie dans l'infrarouge) est de 58 % et de 20 %, respectivement, et que l'indice $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$ est de 70 ; la teneur en étain du copolymère est de 940 ppm, et le rapport Mp/Mn est de 2,7.

Polymère B :

On répète le même mode opératoire que pour le polymère A, sauf que l'on n'utilise pas de styrène. L'analyse du polymère indique que la teneur en liaison vinyle est de 80 %, l'indice $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$ est égal à 65, et la teneur en étain est de 920 ppm.

Polymère C :

On répète le même mode opératoire que pour le poly-

mère A, sauf que l'on utilise 50 g de styrène, 450 g de butadiène et 12 g de tétrahydrofuranne. Il résulte de l'analyse du polymère que la teneur en liaison vinyle et la teneur en styrène lié est de 50 % et de 10 %, respectivement, 5 l'indice consistométrique $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$ est égal à 52, et la teneur en étain est de 910 ppm.

Polymère D :

On effectue la polymérisation en utilisant 100 g de styrène, 400 g de butadiène, 0,1 g de divinyl benzène 10 et 6 millimoles de n-butyllithium comme amorceur de polymérisation, puis on y ajoute 3,8 millimoles de dibutyl dichloro-étain. Après l'addition de 2,5 g de di-t-butyl crésol, on soumet le produit résultant à un enlèvement de solvant et à un séchage, de façon usuelle. L'analyse 15 effectuée sur le polymère résultant indique que les teneurs en liaison vinyle et en styrène lié sont de 59 % et de 20 %, respectivement, l'indice consistométrique $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$ est égal à 65, et la teneur en étain est de 900 ppm.

Polymère E :

20 On répète le même mode opératoire que pour le polymère A, sauf que l'on utilise 3,5 millimoles de tétraméthylène-1,4-dilithium et 2,5 millimoles de n-butyllithium comme amorceur et 3 millimoles de dibutyl-dichloro-étain et 0,2 millimole de tétrachlorure de silicium comme agent 25 de couplage. L'analyse du polymère indique que les teneurs en liaison vinyle et en styrène lié sont de 58 % et de 20 %, respectivement, l'indice consistométrique $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$ est égal à 60, et la teneur en étain est de 708 ppm.

Polymère F :

30 On répète le même mode opératoire que pour le polymère A, sauf que l'on utilise 325 g de styrène et 175 g de butadiène. L'analyse du polymère indique que les teneurs en liaison vinyle et en styrène lié sont de 44 % et de 65 % , respectivement, l'indice consistométrique $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$ 35 est égal à 58, et la teneur en étain est de 940 ppm.

Polymère G :

On répète le même mode opératoire que pour le poly-

mère A, sauf que, après la polymérisation, on ajoute 1,2 millimole de dibutyl dichloro-étain. L'analyse du polymère indique que les teneurs en liaison vinyle et en styrène lié sont de 59 % et de 20 %, respectivement ;

5 l'indice consistométrique $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$ est égal à 45, et la teneur en étain est de 283 ppm.

Polymère H :

On répète le même mode opératoire que pour le polymère A, sauf que l'on utilise 15 millimoles de butane-dilithium comme amorceur. L'analyse du polymère indique

10 que les teneurs en liaison vinyle et en styrène lié sont de 58 % et de 20 %, respectivement, et l'indice $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$ est égal à 45 ; la teneur en étain est de 930 ppm.

Polymère I :

15 On répète le même mode opératoire que pour le polymère A, sauf que l'on utilise 6 millimoles de n-butyl-lithium comme amorceur. L'analyse du polymère indique que les teneurs en liaison vinyle et en styrène lié sont de 57 % et de 20 %, respectivement ; l'indice consistométrique

20 $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$ est égal à 38, et la teneur en étain est de 650ppm.

On prépare une composition de caoutchouc en utilisant chacun des polymères A à I selon la formulation de mélange indiquée au tableau I suivant, on malaxe sur un broyeur de 250 cm³ et l'on vulcanise à 145°C durant 30 minutes.

25 On évalue les propriétés du vulcanisat, et l'on obtient les résultats présentés au tableau II ci-après.

Tableau I

	Ingrédient	parties en poids
30	Polymère	100
	Noir de carbone HAF	50
	Huile aromatique	10
	Acide stéarique	2
35	Blanc de zinc	3
	Antioxygène "810NA"* ¹	1

Tableau I (suite)

	Ingrédient	parties en poids
5	Accélérateur de vulcanisation CZ* ²	0,6
	Accélérateur de vulcanisation M* ³	0,6
	Accélérateur de vulcanisation D* ⁴	0,4
	Soufre	1,5
10	*1 N-phényl-N-isopropyl-p-phénylènediamine	
	*2 N-cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfénamide	
	*3 2-mercaptobenzothiazole	
	*4 1,3-diphénylguanidine	

Tableau II

	Polymère		Autres caoutchoucs de		T _B *3 (kg/cm ²)	E _B *3 (%)	Résistance au dérapage sur sol humide*4	Rebond Dunlop à 70 (%)	Usinabi- lité*5	Résistance à l'usure*6
	genre parties	genre parties	dioléfine (parties)	E-SBR*1 BR*2						
Exemple 1	A	60	40	-	262	510	120	73	excellente	104
2	C	"	"	-	256	500	108	74	"	100
3	D	"	"	-	260	495	118	73	"	103
4	E	"	"	-	263	500	117	73	"	102
5	A	"	-	20	252	510	122	73	"	100
Exemple compa- ratif	1	B	60	40	-	240	490	115	74	102
2	F	"	"	"	-	235	480	130	65	96
3	G	"	"	"	-	252	475	118	68	101
4	H	"	"	"	-	230	490	123	bonne	91
5	I	"	"	"	-	250	495	120	"	99
6	A	10	90	-	275	510	100	72	excellente	103
7	-	-	50	-	250	505	100	72	"	100

** NR : caoutchouc naturel

*1 n° 1500 (nom commercial, caoutchouc de copolymère styrène/butadiène, fabriqué par Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.)

*2 "BR01" (nom commercial, caoutchouc de polybutadiène fabriqué par Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.)

*3 selon la norme JIS K6301

*4 On a utilisé un dispositif d'essai de dérapage fabriqué par Stanley Corp., à une température de mesure de 250°C.
La résistance au dérapage sur sol humide est représentée par un indice prenant pour base une valeur de 100 pour l'exemple comparatif 7. Plus la valeur de l'indice est élevée et meilleure est la propriété.

Tableau II (suite)

*5 La rétention sur les rouleaux et la possibilité de traitement par extrusion (usinabilité) du mélange de caoutchouc après le malaxage sont évaluées avec quatre degrés de notation : l'usinabilité est excellente, bonne, passable ou mauvaise.

*6 Usure Pico, indice prenant comme base que l'exemple comparatif 7 correspond à 100.

Il ressort du tableau II que les compositions de caoutchouc des exemples 1 à 5 sont excellentes pour les propriétés et l'usinabilité en comparaison des caractéristiques correspondantes des exemples comparatifs 1 à 7.

5 En outre, la résistance au roulement est mesurée à l'aide d'un flexomètre Dunlop. Plus la valeur mesurée est grande et plus faible est la résistance au roulement.

10 Comme mentionné ci-dessus, selon l'invention, la résistance au roulement et la résistance au dérapage sur sol humide sont bien équilibrées sans que cela nuise aux propriétés en rupture et aux propriétés d'usure, ce qui permet de fournir des compositions de caoutchouc ayant d'excellentes caractéristiques de résistance au roulement et d'usinabilité.

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc destinée à être utilisée dans des bandages pneumatiques, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 20 % en poids (par rapport au poids total du caoutchouc contenu, d'un copolymère statistique de dioléfine conjuguée et d'un hydrocarbure aromatique à substitution vinyle, ce copolymère étant produit par copolymérisation, en présence d'un amorceur polyfonctionnel de type organolithium ou bien en présence d'un amorceur de type organomonolithium et d'un monomère polyfonctionnel, puis soumission à une réaction de couplage avec un composé comprenant un composé halogéné d'étain, le copolymère répondant aux exigences suivantes :

(i) une teneur en hydrocarbure aromatique à substitution vinyle de 3 à 60 % en poids ;

(ii) une teneur en étain lié au copolymère non inférieure à 400 ppm ; et

(iii) un indice consistométrique Mooney ($ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$) compris entre 20 et 200.

2. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur du copolymère en hydrocarbure aromatique à substitution vinyle se situe entre 3 et 50 % en poids.

3. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur en étain lié au copolymère se situe entre 500 et 10 000 ppm.

4. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'indice consistométrique Mooney se situe entre 30 et 150.

5. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'amorceur polyfonctionnel de type organolithium est choisi parmi le tétraméthylène-1,4 dilithium, l'hexaméthylène-1,6-dilithium, le 1,3-dilithiobenzène, le 1,4-dilithiobenzène, l'octaméthylène-1,8-dilithium et le 1,4-dilithiocyclohexane.

6. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'amorceur de type organomono-

lithium est le n-butyllithium ou le sec-butyllithium.

7. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que le monomère polyfonctionnel est le divinylbenzène ou le diisopropényl benzène.

5 8. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé halogéné d'étain est choisi parmi le diméthyl dichloro-étain, le dibutyl dichloro-étain, le tétrachlorure d'étain, le tributyl chloro-étain, le butyl trichloroétain, le méthyl trichloro-étain et le
10 dichlorure d'étain.