

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 novembre 2001 (01.11.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/81439 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 297/02, C08L 53/00, B60C 1/00

rue du Pont-de-l'Etang, F-63119 Chateaugay (FR).
VOULLEMIER, Bernard [FR/FR]; 39, avenue de
Cournon, F-63170 Aubiere (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP01/04572

(74) Mandataire : **HIEBEL, Robert**; Michelin & Cie, Ser-
vice SGD/LG/PI-LAD, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex
09 (FR).

(22) Date de dépôt international : 23 avril 2001 (23.04.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(81) États désignés (*national*) : AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/05345 25 avril 2000 (25.04.2000) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf CA, MX, US*) :
SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR];
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand Cedex (FR).

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **MICHE-
LIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH];
10 et 12, route Louis Braille, CH-1763 Granges-Paccot
(CH).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **ROBERT,
Pierre** [FR/FR]; 39, rue des Lièvres, F-63170
Perignat-Les-Sarlieve (FR). **FAVROT, Jean-Michel**
[FR/FR]; 33, rue des Vergers, F-63800 Cournon-d'Au-
vergne (FR). **CABIOCH, Jean-Luc** [FR/FR]; 10,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: BLOCK COPOLYMERS FOR RUBBER COMPOSITIONS FOR USE IN TYRES

(54) Titre : COPOLYMERES A BLOCS POUR DES COMPOSITIONS DE CAOUTCHOUC UTILISABLES POUR DES PNEU-
MATIQUES

(57) Abstract: The invention concerns block copolymers for forming an elastomer matrix of a crosslinkable rubber composition with reduced hysteresis, said rubber composition which is useable in crosslinked state in a tyre running tread, said running tread and the tyre comprising it exhibits reduced running resistance. The inventive copolymer with n blocks (n = 2 or 3), each of the blocks comprising a diene elastomer whereof the mol ratio of units derived from conjugated dienes is higher than 15 %, and one of said blocks forming a chain end of said copolymer consisting of a polyisoprene, respectively for n = 2 or n = 3, is such that: the mean mole weight M_{n1} of said or each end polyisoprene block substantially ranges between 2500 and 20000 g/mol and the mean mole weight M_{n2} of said copolymer block which is different from said or each end polyisoprene block ranges substantially between 80000 g/mol and 350000 g/mol.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des copolymères à blocs destinés à former une matrice élastomère d'une composition de caoutchouc réticulable et d'hystérèse réduite, une telle composition de caoutchouc qui est utilisable à l'état réticulé dans une bande de roulement de pneumatique, une telle bande de roulement et un pneumatique l'incorporant qui présente une résistance au roulement réduite. Un copolymère à n blocs (n = 2 ou 3) selon l'invention, chacun desdits blocs comprenant un élastomère diénique dont le taux molaire d'unités issues de diènes conjugués est supérieur à 15 %, et l'un ou chacun desdits blocs formant extrémité de chaîne dudit copolymère étant constitué d'un polyisoprène, respectivement pour n = 2 ou n = 3, est tel que: la masse moléculaire moyenne en nombre M_{n1} dudit ou de chaque bloc polyisoprène d'extrémité est sensiblement comprise entre 2 500 et 20 000 g/mol, et en ce que la masse moléculaire moyenne en nombre M_{n2} du bloc dudit copolymère qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité est sensiblement comprise entre 80 000 g/mol et 350 000 g/mol.



WO 01/81439 A1

Copolymères à blocs pour des compositions de caoutchouc utilisables pour des pneumatiques.

La présente invention concerne des copolymères à blocs destinés à former une matrice élastomère d'une composition de caoutchouc réticulable d'hystérèse réduite, une telle
5 composition de caoutchouc qui est utilisable à l'état réticulé dans une bande de roulement de pneumatique, une telle bande de roulement et un pneumatique l'incorporant qui présente une résistance au roulement réduite.

La réduction de l'hystérèse des mélanges est un objectif permanent de l'industrie du pneumatique afin de limiter la consommation d'essence et de préserver ainsi l'environnement.

10 Cette réduction d'hystérèse doit se faire en conservant intacte, voire en améliorant l'aptitude à la mise en oeuvre des mélanges. Pour atteindre l'objectif de baisse d'hystérèse, de nombreuses solutions ont déjà été expérimentées. En particulier, la fonctionnalisation en bout de chaîne est apparue comme une voie intéressante.

La plupart des voies proposées a consisté en la recherche de fonctions adjointes en fin
15 de polymérisation et susceptibles d'interaction avec le noir de carbone, par exemple incluses dans des polymères étoilés ou couplés à l'étain. A titre d'exemple, on peut citer le document de brevet européen EP-A-709 235. D'autres fonctions interagissant avec le noir de carbone ont également été adjointes en bout de chaîne, comme la 4,4'-bis-(diéthylaminobenzophénone), encore appelée DEAB, ou d'autres fonctions aminées. A titre d'exemple, on peut citer les
20 documents de brevet FR-A-2 526 030 et US-A- 4 848 511.

Depuis quelques années, l'utilisation de la silice a été rendue possible et la recherche de fonctions interactives avec cette charge s'est développée. On peut citer notamment à ce titre le document de brevet FR-A-2 740 778, qui divulgue par exemple des fonctions comprenant un groupe silanol. On peut également citer le document US-A-5 066 721, qui divulgue des
25 fonctions alkoxysilane ou aryloxysilane, ou encore le document US-A-3 244 664.

La plupart de ces solutions, tant pour le noir que pour la silice, conduit réellement à une limitation de l'hystérèse et à un gain en renforcement des compositions correspondantes. Malheureusement, il est tout aussi général que ces améliorations conduisent à une plus grande difficulté de mise en oeuvre de ces compositions.

30 On a donc recherché d'autres moyens de diminution de l'hystérèse qui n'affectent pas la mise en oeuvre des mélanges.

En particulier, l'utilisation de polymères à faible potentiel hystérétique, en particulier le polyisoprène, est apparue prometteuse. Cependant, l'utilisation directe de ce type de polymère n'offre pas toujours un compromis module dynamique / hystérèse satisfaisant.

Pour pallier cet inconvénient, on a cherché à utiliser des copolymères à blocs
5 comprenant un bloc polyisoprène.

Les copolymères à blocs sont généralement constitués de matériaux à phases ségréguées. On peut par exemple citer les copolymères diblocs polyisoprène - polystyrène, dont la synthèse est largement décrite dans la littérature. Ces copolymères diblocs sont connus pour présenter des propriétés intéressantes de résistance aux impacts.

10 Les copolymères à blocs comprenant des blocs polyisoprène et polybutadiène (IR et BR en abrégé, respectivement) sont également décrits dans la littérature.

Certaines réactions de post-polymérisation transforment ces élastomères en matériaux thermoplastiques. Par exemple, lors de l'hydrogénation d'un copolymère tribloc BR-IR-BR, la fraction butadiénique forme un polyéthylène cristallin, alors que la fraction isoprénique
15 conduit à un matériau caoutchoutique de type éthylène/ butylène.

L'hydrochloration de ces matériaux peut également leur conférer un caractère cristallin.

Des copolymères diblocs IR-SBR (polyisoprène - copolymère de styrène et de butadiène) ont été décrits dans le document de brevet européen EP-A-438 967, en relation avec une charge renforçante constituée spécifiquement de noir de carbone. La masse
20 moléculaire du bloc IR est préférentiellement comprise entre 70 000 et 150 000 g/mol, et celle du bloc SBR est de préférence comprise entre 220 000 et 240 000 g/mol. De plus, le rapport de la masse moléculaire du bloc IR sur celle du bloc SBR doit être supérieur à 33 % et peut aller jusqu'à 300 %.

Les compositions de caoutchouc décrites dans ce document peuvent présenter une
25 structure variable, laquelle est de type lamellaire lorsque ledit rapport est voisin de 33 %, et de type à sphères lorsque ledit rapport est voisin de 300 %.

Cependant, pour toutes ces valeurs dudit rapport allant de 33 % à 300 %, il est à noter que la masse moléculaire relativement élevée du bloc IR conduit toujours à une ségrégation marquée des phases correspondant respectivement aux blocs IR et SBR, en raison des taux
30 élevés d'enchaînements 1, 4 pour le bloc IR.

Les copolymères à blocs IR-BR ont aussi été envisagés en tant qu'agents compatibilisants des coupages de polyisoprène et de polybutadiène.

On peut citer à ce titre l'article de D. J. Zanzig, F. L. Magnus, W. L. Hsu, A. F. Halasa, M. E. Testa, Rubber Chemistry and Technology vol. 66, pp. 538-549 (1993), qui mentionne
5 l'utilisation de copolymères à blocs IR-BR avec 80 % ou 50 % d'IR. A ces taux relatifs, la masse moléculaire du bloc IR est toujours égale ou supérieure à 200 000 g/mole, et il en résulte que les blocs de ces copolymères forment également des phases ségréguées.

On peut également citer à ce titre l'article de R. E. Cohen, A. R. Ramos, Macromolecules Vol. 12, n°1, 131-134 (1979). Dans cet article, les copolymères diblocs
10 utilisés présentent des blocs IR de masse moléculaire égale à 104 000 g/mol, ou égale à 133 000 g/mol. La masse relativement élevée des blocs IR et des blocs BR conduit également à une forte ségrégation des phases relatives à ces deux blocs.

La demanderesse vient de découvrir de façon surprenante qu'un copolymère à \underline{n} blocs
15 ($\underline{n} = 2$ ou 3) destiné à former une matrice élastomère d'une composition de caoutchouc réticulable d'hystérèse réduite, chacun desdits blocs comprenant un élastomère diénique « essentiellement insaturé » (i.e. dont le taux molaire d'unités issues de diènes conjugués est supérieur à 15 %), et l'un ou chacun desdits blocs formant extrémité de chaîne dudit copolymère étant constitué d'un polyisoprène, respectivement pour $\underline{n} = 2$ ou $\underline{n} = 3$,

20 qui est tel que

- la masse moléculaire moyenne en nombre M_{n1} dudit ou de chaque bloc polyisoprène d'extrémité est sensiblement comprise entre 2 500 et 20 000 g/mol, et en ce que

- la masse moléculaire moyenne en nombre M_{n2} du bloc dudit copolymère qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité est sensiblement comprise entre 80 000
25 g/mol et 350 000 g/mol,

permet d'optimiser d'une manière significative les résultats de réduction d'hystérèse et d'aptitude à la mise en oeuvre pour ladite composition de caoutchouc.

A titre d'élastomère diénique « essentiellement insaturé » susceptible d'être mis en oeuvre pour obtenir ledit bloc autre que le bloc IR, lui-même répondant à cette définition, on entend tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant 4 à 12 atomes de carbone, ou tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

A titre de diènes conjugués conviennent notamment, le 1, 3-butadiène, les 2, 3-di (alcoyle en C1 à C5) 1, 3-butadiène tels que par exemple le 2, 3 diméthyl-1, 3-butadiène, le 2, 3-diéthyl-1, 3-butadiène, le 2-méthyl 3-éthyl 1, 3-butadiène, le 2-méthyl 3-isopropyl 1, 3-butadiène, le phényl 1, 3-butadiène, le 1, 3-pentadiène, le 2, 4-hexadiène.

A titre de composés vinylaromatiques conviennent notamment le styrène, l'ortho-, para-, ou meta-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyl toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, le vinylmésitylène.

En particulier, en prenant comme référence les hystérèses relatives à des élastomères diéniques « essentiellement insaturés », tels que des élastomères « témoin » BR ou SBR, un tel copolymère à blocs selon l'invention est caractérisé par une hystérèse qui est plus réduite que celle qui est relative aux coupages correspondants de polyisoprène, par exemple d'IR et de BR, ou d'IR et de SBR.

On notera que cette masse réduite dudit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité permet de ne pas abaisser trop significativement le module du copolymère à blocs obtenu.

D'autre part, on notera que l'invention peut permettre d'obtenir des phases non ségréguées pour le ou chaque bloc d'extrémité IR et l'autre bloc. En d'autres termes, on notera que la ségrégation des phases n'est pas une condition nécessaire à l'obtention des avantages précités de l'invention qui sont procurés par le ou chaque bloc d'extrémité IR.

De préférence, le rapport desdites masses moléculaires M_{n1} / M_{n2} est sensiblement compris entre 5 et 20 %.

Egalement à titre préférentiel, ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité comprend une fonction interactive avec une charge renforçante.

On notera que la réduction d'hystérèse est encore accrue dans ce cas, et qu'elle s'accompagne d'une amélioration de l'aptitude à la mise en oeuvre, par rapport à des élastomères fonctionnalisés classiques.

Ladite fonction peut être interactive avec de la silice, et elle peut par exemple
5 comprendre un groupe silanol ou un groupe mono, di ou tri-alkoxysilane.

Ladite fonction peut également être interactive avec du noir de carbone, et elle peut par exemple comprendre une liaison C-Sn.

Dans ce cas, cette fonction peut être obtenue comme connu en soi par réaction avec un
10 agent de fonctionnalisation de type organohalogénoétain pouvant répondre la formule générale R_3SnCl , ou avec un agent de couplage de type organodihalogénoétain pouvant répondre à la formule générale R_2SnCl_2 , ou avec un agent d'étoilage de type organotrihalogénoétain pouvant répondre à la formule générale $RSnCl_3$, ou de type tétrahalogénoétain pouvant répondre à la formule $SnCl_4$ (où R est un radical alkyle, cycloalkyle ou aryle).

15 Ladite fonction interactive avec du noir de carbone peut également comprendre un groupe amine.

A titre préférentiel, ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité peut être un polybutadiène, un copolymère du styrène et du butadiène, un
20 copolymère du styrène et de l'isoprène ou un terpolymère de styrène/ butadiène/ isoprène.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité présente un taux d'enchaînements vinyliques 3,4 et 1,2 qui est sensiblement compris entre 1 et 20 %.

25 Par ailleurs, le taux d'enchaînements 1,2 dans ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité, lorsqu'il s'agit d'un bloc polybutadiène, est sensiblement compris entre 10 % et 60 %.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les taux respectifs d'enchaînements 1,2 et d'enchaînements styréniques dans ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc
30 polyisoprène d'extrémité, lorsqu'il s'agit d'un bloc copolymère de styrène et de butadiène, sont sensiblement compris entre 10 % et 70 %, et entre 5 % et 50 %.

Une composition de caoutchouc réticulable selon l'invention, qui est adaptée pour présenter une aptitude à la mise en oeuvre améliorée à l'état non réticulé et une hystérèse réduite à l'état réticulé, est telle que sa matrice élastomère comprend un copolymère à blocs selon l'invention tel que défini ci-dessus.

Selon une autre caractéristique de l'invention, cette composition peut comprendre une charge renforçante, ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité étant fonctionnalisé, couplé ou étoilé pour la liaison avec ladite charge renforçante.

Ladite charge renforçante comprend par exemple une charge inorganique renforçante à titre majoritaire (c'est-à-dire selon une fraction massique supérieure à 50 %).

Dans la présente demande, on entend par "charge inorganique renforçante", de manière connue, une charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche" ou parfois charge "claire" par opposition au noir de carbone, cette charge inorganique étant capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes capable de remplacer, dans sa fonction de renforcement, une charge conventionnelle de noir de carbone de grade pneumatique.

Préférentiellement, la charge inorganique renforçante est, en totalité ou tout du moins majoritairement, de la silice (SiO_2). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450 \text{ m}^2/\text{g}$, même si les silices précipitées hautement dispersibles sont préférées.

Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue, selon la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "The Journal of the American Chemical Society" Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme AFNOR-NFT-45007 (novembre 1987); la surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la même norme AFNOR-NFT-45007 de novembre 1987.

Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude très importante à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice élastomère, observable de manière connue par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles préférentielles, on peut citer la silice Perkasil KS 430 de la société Akzo, la silice BV 3380 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165 MP et 1115 MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil 2000 de la société PPG, les silices Zeopol 8741 ou 8745 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans le document de brevet EP-A-735088.

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micropertes, de granulés, ou encore de billes. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

On notera que la charge renforçante d'une composition de caoutchouc selon l'invention peut contenir en coupage (mélange), en plus de la ou des charges inorganiques renforçantes précitées, du noir de carbone à titre minoritaire (c'est-à-dire selon une fraction massique inférieure à 50 %). Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF, conventionnellement utilisés dans les pneumatiques et particulièrement dans les bandes de roulement des pneumatiques. A titre d'exemples non limitatifs de tels noirs, on peut citer les noirs N115, N134, N234, N339, N347, N375.

Par exemple, les coupages noir/ silice ou les noirs partiellement ou intégralement recouverts de silice conviennent pour constituer la charge renforçante.

Conviennent également à titre de charge inorganique renforçante les noirs de carbone modifiés par de la silice tels que, à titre non limitatif, les charges qui sont commercialisées par la société CABOT sous la dénomination « CRX 2000 », et qui sont décrites dans le document de brevet international WO-A-96/37547.

Selon un autre exemple de réalisation de la composition de l'invention, ladite charge renforçante comprend, à titre majoritaire, du noir de carbone.

A titre de noir de carbone, conviennent tous les noirs précités qui sont commercialement disponibles ou conventionnellement utilisés dans les pneumatiques et particulièrement dans les bandes de roulement, ainsi que les coupages noir/silice, les noirs de carbone partiellement ou intégralement recouverts de silice, ou lesdits noirs de carbone
5 modifiés par de la silice.

Selon une variante de réalisation de l'invention, ladite charge renforçante comprend un coupage de 50 % de charge inorganique renforçante et de 50 % noir de carbone.

10 Il est bien connu de l'homme du métier qu'il est nécessaire d'utiliser, pour une charge inorganique renforçante telle que par exemple une silice ou une alumine renforçante, un agent de couplage (charge inorganique/ élastomère), encore appelé agent de liaison, qui a pour fonction d'assurer la liaison ou "couplage" entre la charge inorganique et l'élastomère, tout en facilitant la dispersion de cette charge inorganique au sein de la matrice élastomère.

15 Par agent de couplage, on entend plus précisément un agent apte à établir une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge considérée et l'élastomère, tout en facilitant la dispersion de cette charge au sein de la matrice élastomère; un tel agent de couplage, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée " Y-T-X ", dans laquelle:

20 - Y représente un groupe fonctionnel (fonction "Y") qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge inorganique, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyle (OH) de surface de la charge inorganique (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice);

25 - X représente un groupe fonctionnel (fonction "X") capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre;

- T représente un groupe permettant de relier Y et X.

30 Les agents de couplage ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de la charge considérée qui, de manière connue, peuvent comporter la

fonction Y active vis-à-vis de la charge mais sont dépourvus de la fonction X active vis-à-vis de l'élastomère.

De tels agents de couplage, d'efficacité variable, ont été décrits dans un très grand nombre de documents et sont bien connus de l'homme du métier. On peut utiliser en fait tout agent de couplage connu pour, ou susceptible d'assurer efficacement, dans les compositions de caoutchouc diénique utilisables pour la fabrication de pneumatiques, la liaison ou couplage entre une charge blanche renforçante telle que de la silice et un élastomère diénique, comme par exemple des organosilanes, notamment des alkoxysilanes polysulfurés ou des mercaptosilanes, ou encore des polyorganosiloxanes porteurs des fonctions X et Y précitées.

Des agents de couplage silice/élastomère, notamment, ont été décrits dans un grand nombre de documents, les plus connus étant des alkoxysilanes bifonctionnels tels que des alkoxysilanes polysulfurés.

On utilise en particulier des alkoxysilanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les brevets US-A-3 842 111, US-A-3 873 489, US-A-3 978 103, US-A-3 997 581, US-A-4 002 594, US-A-4 072 701, US-A-4 129 585, ou dans les brevets plus récents US-A-5 580 919, US-A-5 583 245, US-A-5 650 457, US-A-5 663 358, US-A-5 663 395, US-A-5 663 396, US-A-5 674 932, US-A-5 675 014, US-A-5 684 171, US-A-5 684 172, US-A-5 696 197, US-A-5 708 053, US-A-5 892 085, EP-A-1 043 357 qui énoncent en détail de tels composés connus.

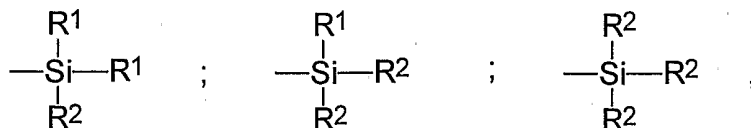
Convienient en particulier pour la mise en œuvre de l'invention, sans que la définition ci-après soit limitative, des alkoxysilanes polysulfurés symétriques répondant à la formule générale (I) suivante:

(I) $Z - A - S_n - A - Z$, dans laquelle:

- n est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5);

- A est un radical hydrocarboné divalent (de préférence des groupements alkylène en C_1 - C_{18} ou des groupements arylène en C_6 - C_{12} , plus particulièrement des alkylènes en C_1 - C_{10} , notamment en C_1 - C_4 en particulier le propylène);

- Z répond à l'une des formules ci-après:



dans lesquelles:

- les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ ou aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ (de préférence des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).

- les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ou cycloalkoxyle en $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ (de préférence des groupes alkoxyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$ ou cycloalkoxyle en $\text{C}_5\text{-C}_8$, plus préférentiellement des groupes alkoxyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, en particulier le méthoxyle et/ou l'éthoxyle).

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, on comprendra que la valeur moyenne des "n" est un nombre fractionnaire, de préférence compris dans un domaine de 2 à 5.

Comme alkoxysilanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment les disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)-alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$))silylalkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise notamment le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$ ou le disulfure de bis(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$. Le TESP est commercialisé par exemple par la société Degussa sous les dénominations Si266 ou Si75 (dans le second cas, sous forme d'un mélange de disulfure (à 75% en poids) et

de polysulfures), ou encore par la société Witco sous la dénomination Silquest A1589. Le TESPT est commercialisé par exemple par la société Degussa sous la dénomination Si69 (ou X50S lorsqu'il est supporté à 50% en poids sur du noir de carbone), ou encore par la société Osi Specialties sous la dénomination Silquest A1289 (dans les deux cas, mélange commercial
5 de polysulfures avec une valeur moyenne pour n qui est proche de 4).

L'homme du métier saura ajuster la teneur en agent de couplage dans les compositions de l'invention, en fonction de l'application visée, de la nature de l'élastomère utilisé et de la quantité de carbure de silicium renforçant, complété le cas échéant de toute autre charge
10 inorganique employée à titre de charge renforçante complémentaire.

Les compositions conformes à l'invention contiennent, outre ladite matrice élastomère, ladite charge renforçante et éventuellement un ou des agents de liaison charge inorganique renforçante/ élastomère, tout ou partie des autres constituants et additifs habituellement
15 utilisés dans les mélanges de caoutchouc, comme des plastifiants, pigments, antioxydants, cires anti-ozonantes, un système de réticulation à base soit de soufre et/ou peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de réticulation, des huiles d'extension, un ou des agents de recouvrement de la charge inorganique renforçante, tels que des alcoxysilanes, polyols, amines, etc...

20

Une bande de roulement pour pneumatique selon l'invention, qui est utilisable pour réduire la résistance au roulement d'un pneumatique l'incorporant, est telle qu'elle comprend une composition de caoutchouc réticulée telle que définie ci-dessus.

25

Un pneumatique selon l'invention est tel qu'il comporte une telle bande de roulement.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif, en comparaison d'un dernier exemple
30 illustrant un état antérieur de la technique.

Dans les exemples, les propriétés des compositions de l'invention sont évaluées comme suit:

- viscosité Mooney ML (1+4) à 100° C: mesurée selon la norme ASTM:D-1646, en abrégé ML ci-après;
 - modules d'allongement à 300 % (MA 300), à 100 % (MA 100) et à 10 % (MA 10): mesures effectuées selon la norme ISO 37;
 - indices de cassage Scott: mesurés à 20° C;
 - force de rupture (FR): mesurée en MPa;
 - allongement à la rupture (AR) en %;
 - pertes hystérétiques (PH): mesurées par rebond à 60° C en %, la déformation pour les pertes mesurées étant de 40%;
 - dureté SHORE A: mesures effectuées selon la norme DIN 53505;
 - propriétés dynamiques en cisaillement (E' et $\delta E'$, G^* et δG^*):
- mesures en fonction de la déformation, effectuées à 10 Hertz avec une déformation crête-crête allant de 0,15 % à 50 % pour E' , et allant de 0,45 % à 50 % pour G^* .

La non-linéarité exprimée est la différence de module de cisaillement entre 0,15 % et 50 % de déformation, en MPa.

L'hystérèse est exprimée par la mesure de $\tan \delta$, à 7 % de déformation et à 23 % selon la norme ASTM D2231-71 (réapprouvée en 1977);

- spécificité des descripteurs en non-chargé:

pour l'exemple 3 ci-après, concernant les matériaux non chargés, le descripteur de l'hystérèse est la valeur de $\tan \delta$ qui est mesurée en compression sinusoïdale à 10 Hz et à des températures de 0° C, 20° C et 50° C.

EXEMPLE 1:**Copolymère A non fonctionnalisé à trois blocs IR-BR-IR selon l'invention et Compositions de caoutchouc selon l'invention comprenant ce copolymère A.****5 1) Préparation du copolymère A à trois blocs selon l'invention et de deux homopolymères "témoin":****1. 1) Préparation du copolymère A selon l'invention:**

10 Dans un réacteur de 10 litres contenant 5 000 g de toluène désaéré, on ajoute 500 g de butadiène ainsi que 0,01 mol de 1,1'-4,4'-tétraphényldilithiobutane, initiateur difonctionnel connu de l'homme de l'art. La polymérisation est conduite à 70° C, et le taux de monomère converti est de 100 % au bout d'une heure. Ce taux est déterminé par pesée d'un extrait séché à 110° C, sous la pression réduite de 300 mm Hg.

15 La masse moléculaire du polybutadiène dilithié qui est obtenu, laquelle est déterminée par osmométrie sur un prélèvement stoppé à l'aide de deux équivalents lithium de méthanol, est de 95 000 g/mol.

La technique d'osmométrie est mise en oeuvre dans ces exemples au moyen d'un osmomètre qui est commercialisé sous la dénomination « Gonotec » et dont le modèle est
20 « Osmomat 020 ».

La viscosité inhérente de ce prélèvement est de 1.42 dl/g, et le pourcentage de motifs vinyliques, déterminé par la technique de proche infra-rouge, est de 16 %.

On ajoute à ce polybutadiène dilithié 50 g d'isoprène (isoprène purifié par distillation, passage sur alumine basique, puis entraînement azéotropique de l'eau par barbotage à l'azote).

25 Le taux d'isoprène converti, après 80 min. à une température de 40° C, est de 100 %.

On obtient ainsi un copolymère à trois blocs IR-BR-IR, que l'on soumet à un traitement anti-oxydant par addition de 0,4 partie pour cent parties d'élastomère (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol. On récupère ce copolymère par l'opération classique de stripping à la vapeur d'eau, puis on le sèche sur un outil à cylindres à 100° C et pendant 20
30 min.

La viscosité inhérente de ce copolymère A est de 1,50 dl/g, et le pourcentage de motifs vinyliques de la partie isoprénique, déterminé par la technique de RMN du proton, est de 8 %.

Compte tenu de cette masse moléculaire, déterminée par osmométrie, et de ce dosage RMN, on en déduit que la masse moléculaire de chaque bloc IR est de 10 000 g/mol, ce qui est en accord avec les quantités d'isoprène injecté et d'initiateur actif.

1. 2) Préparation d'un homopolymère témoin B constitué de polybutadiène:

Ce polybutadiène B est préparé dans des conditions identiques à celles décrites pour la préparation du polybutadiène du paragraphe 1. 1), à ceci près que l'initiateur utilisé pour ce polybutadiène B n'est pas dilithié.

Cet initiateur est le n-butyl lithium (n-BuLi dans la suite de la présente description), et on l'introduit dans le milieu réactionnel à hauteur de 0,01 mol. On soumet le polybutadiène obtenu à l'issue de la réaction de polymérisation à un traitement anti-oxydant, par addition de 0,4 pce de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol.

La masse moléculaire du polybutadiène B ainsi obtenu, laquelle est déterminée par osmométrie, est de 120 000 g/mol.

La viscosité inhérente de ce polybutadiène B est de 1,38 dl/g, et le pourcentage de motifs vinyliques de la partie isoprénique, déterminé par la technique de proche infra-rouge, est de 16 %.

1. 3) Préparation d'un homopolymère témoin C constitué de polyisoprène:

Ce polyisoprène C est préparé dans des conditions identiques à celles décrites au paragraphe 1. 2) pour la synthèse du polybutadiène B, le butadiène étant remplacé par l'isoprène.

On soumet le polyisoprène obtenu à l'issue de la réaction de polymérisation à un traitement anti-oxydant, par addition de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol.

On récupère ce polyisoprène par stripping à la vapeur d'eau, puis on le sèche sur un outil à cylindres à une température de 100° C et pendant 20 min.

La masse moléculaire du polyisoprène C ainsi obtenu, laquelle est déterminée par osmométrie, est de 110 000 g/mol.

La viscosité inhérente de ce polyisoprène C est de 1,29 dl/g, et le pourcentage d'enchaînements 3,4 de la partie isoprénique est de 8 %.

2) Compositions de caoutchouc selon l'invention comprenant chacune le copolymère A, en comparaison de compositions "témoin" à base desdits homopolymères témoin B et C:

2. 1) Compositions de caoutchouc dépourvues de charge renforçante:

On a ici testé:

une composition A selon l'invention à base du copolymère A à blocs selon l'invention, une composition B "témoin" à base dudit polybutadiène B, et

une composition C "témoin" à base d'un coupage dudit polybutadiène B et dudit polyisoprène C, le taux de polyisoprène dans le coupage étant équivalent au taux de polyisoprène dans ledit copolymère A.

On a utilisé la formulation suivante (en pce) pour chacune de ces trois compositions A, B et C:

matrice élastomère	100
ZnO	2,5
acide stéarique	1,5
soufre	1,2
sulfénamide (1)	1,2

où (1) représente la N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide.

Chaque composition est préparée dans un mélangeur intime, par travail thermomécanique en une étape qui dure 5 min., pour une vitesse de palettes de 40 tr/min., jusqu'à atteindre une même température de tombée égale à 90° C, tandis que l'incorporation du

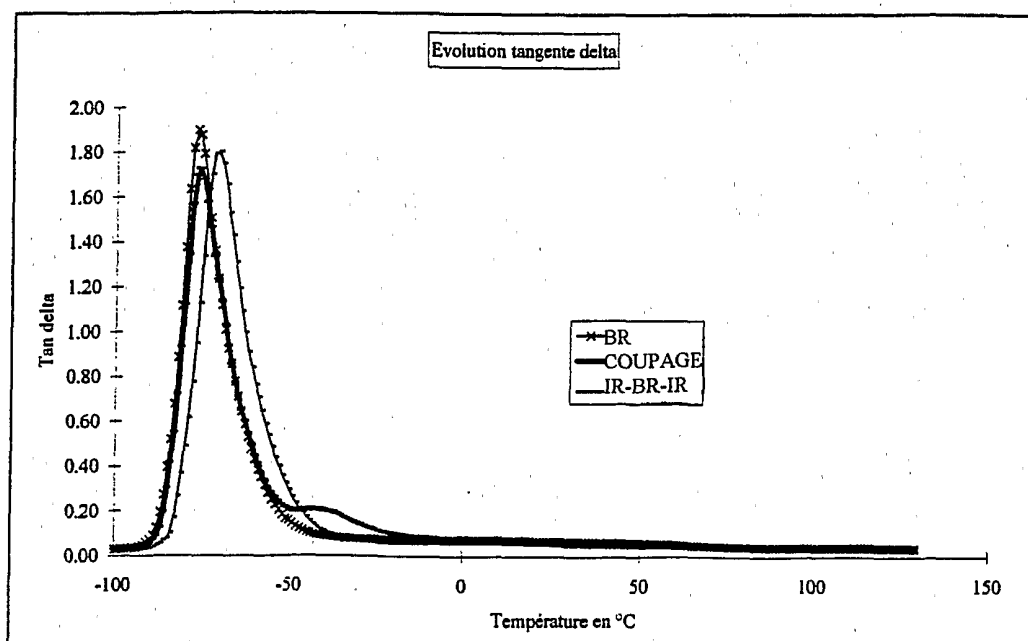
système vulcanisant est effectuée sur "homo-finiisseur" à 30° C. La vulcanisation est effectuée à 150° C pendant 75 min.

Les résultats sont consignés dans le tableau 1 et sur la Fig. 1 ci-après:

TABLEAU 1:

Compositions	Composition A	Composition B	Composition C
tan delta:			
à 0° C	0,0562	0,075	0,0768
à 20° C	0,0517	0,067	0,0718
à 50° C	0,0409	0,0584	0,0604

Fig. 1:



On peut déduire de ces résultats que, dans le domaine concerné par les mesures de résistance au roulement de pneumatiques, c'est-à-dire pour des températures de tan delta allant de 0° C à 50° C, le niveau de dissipation obtenu avec la composition A selon l'invention, à base

du copolymère A à trois blocs IR-BR-IR, est toujours inférieur à celui obtenu avec les compositions B ou C, respectivement à base du polybutadiène B et du coupage du polybutadiène B et du polyisoprène C.

Comme cela apparaît à la Fig. 1, on notera que le copolymère A de ladite composition A présente des phases non ségrégées pour les trois blocs qu'il comporte, alors que le coupage des homopolymères B et C conduit à des phases ségrégées (la présence d'un second massif sur le graphe de dissipation relatif au coupage permet de conclure à la ségrégation de phases).

2. 2) Compositions de caoutchouc pour bandes de roulement de pneumatique comprenant une charge renforçante:

On a ici testé trois compositions A', B' et C', qui se différencient desdites compositions A, B et C du paragraphe 2. 1) en ce qu'elles comprennent chacune une charge renforçante qui est constituée de noir de carbone N375. Plus précisément, chaque composition A', B', C' testée comprend une quantité de charge renforçante qui est,

- soit égale à 40 pce (les compositions correspondantes sont identifiées ci-après par les références A'₁, B'₁ et C'₁),

- soit égale à 60 pce (les compositions correspondantes sont identifiées ci-après par les références A'₂, B'₂ et C'₂).

On a par conséquent utilisé la formulation suivante (en pce) pour chacune de ces trois compositions A', B' et C':

matrice élastomère	100
N375	40 ou 60
ZnO	2,5
acide stéarique	1,5
soufre	1,2
sulfénamide (1)	1,2

où (1) représente la N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide.

Chaque composition est préparée dans un mélangeur intime, par travail thermomécanique en une étape qui dure 5 min., pour une vitesse de palettes de 40 tr/min., jusqu'à

atteindre une même température de tombée égale à 160° C, tandis que l'incorporation du système vulcanisant est effectuée sur "homo-finiisseur" à 30° C. La vulcanisation est effectuée à 150° C pendant 30 min.

Les résultats sont consignés dans le tableau 2 suivant:

5

TABLEAU 2:

Compositions	A ₁	B ₁	C ₁	A ₂	B ₂	C ₂
E' à 0,2 % (MPa)	11,56	11,77	11,71	18,51	17,67	17,6
E' à 7 % (MPa)	6,83	6,44	6,3	10,14	9,65	8,99
delta E' (MPa)	4,73	5,33	5,41	8,37	8,02	8,61
tan delta max.	0,177	0,214	0,209	0,22	0,255	0,258
Propriétés dynamiques en fonction de la température						
tan delta						
à 0° C	0,156	0,173	0,182	0,169	0,179	0,182
à 20° C	0,153	0,170	0,175	0,172	0,186	0,188
à 50° C	0,144	0,163	0,165	0,169	0,185	0,188

Concernant les propriétés à l'état vulcanisé, on notera que pour ces compositions chargées au noir de carbone et indépendamment du taux de charge, les propriétés hystérétiques à faibles déformations des compositions A₁ et A₂ selon l'invention, à base du copolymère A à trois blocs IR-BR-IR, sont fortement améliorées par rapport à celles des autres compositions qui sont à base du polybutadiène B ou du coupage du polybutadiène B et du polyisoprène C.

On en déduit que la résistance au roulement de pneumatiques dont la bande de roulement comprend lesdites compositions A₁ et A₂ selon l'invention est améliorée par rapport à celle de pneumatiques dont les bandes de roulement comprennent respectivement ces compositions « témoin ».

EXEMPLE 2:**Copolymères fonctionnalisés à deux blocs SBR-IR selon l'invention et
Compositions de caoutchouc selon l'invention comprenant ces copolymères.**

5 **1) Préparation d'un copolymère fonctionnalisé D à deux blocs SBR-IR selon
l'invention et d'un copolymère SBR "témoin" fonctionnalisé E, ces copolymères
présentant un ML de 90:**

1. 1) Préparation du copolymère D à blocs selon l'invention:

1. 1. 1) Préparation d'un polyisoprène vivant:

10 Le polyisoprène est préparé en continu dans un réacteur de 14 l de capacité, qui est
muni d'un agitateur de type turbine. On introduit en continu dans ce réacteur, d'une part, du
cyclohexane et de l'isoprène selon les rapports massiques respectifs de 100 / 14,5 et, d'autre
part, une solution de 10 000 μ mol de sec-butyllithium actif (s-BuLi) pour 100 g d'isoprène.

15 On ajuste les débits des différentes solutions, de telle sorte que le temps de séjour
moyen soit de 40 min. La température du réacteur est maintenue à 60° C. En sortie du
réacteur, la conversion en monomères est de 100 %.

 Le taux de butyllithium résiduel est déterminé sur un prélèvement, par l'intermédiaire
d'un adduit qui est obtenu au moyen de la benzophénone et que l'on dose par la technique de
20 chromatographie en phase gazeuse au moyen d'un chromatographe de dénomination « HP
5890 », sur une colonne de dénomination « CPSil 19 (avec un temps de rétention de 8
minutes et 20 secondes). Ce taux de BuLi résiduel est ainsi estimé à 5 %.

 La masse moléculaire en nombre du polyisoprène vivant ainsi obtenu, laquelle est
déterminée par tonométrie sur un prélèvement stoppé par un équivalent lithium de méthanol,
25 est de 9 800 g/mol. Cette technique de tonométrie est mise en oeuvre au moyen d'un
osmomètre commercialisé sous la dénomination « Gonotec » et de modèle « Osmomat 090 ».

 La température de transition vitreuse Tg de ce polyisoprène est de -64° C, et le taux
d'enchaînements 3,4 est de 8 %.

 Ce polyisoprène lithié est stocké sous azote à une température de 10° C. Aucune
30 évolution du titre n'est observée, pendant un stockage de plusieurs semaines sous pression
d'azote à cette température.

1. 1. 2) Copolymérisation du butadiène et du styrène initiée par ce polyisoprène vivant:

On introduit dans le réacteur précité de 14 l du cyclohexane, du butadiène et du styrène, selon des débits massiques respectifs de 100 / 12,2 / 2,3. On ajoute également dans ce réacteur 80 parties par million (en poids) de tétraméthyléthylènediamine.

On injecte 200 μmol de n-BuLi en entrée de ligne afin de neutraliser les impuretés protiques qui sont apportées par les différents constituants présents dans l'entrée de ligne.

A l'entrée du réacteur, on injecte 610 μmol pour 100 g de monomères de la solution du polyisoprène vivant décrite au paragraphe 1. 1. 1).

On ajuste les différents débits de telle sorte que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 40 min. La température est maintenue à 90° C.

Le taux de conversion, qui est mesuré sur un prélèvement réalisé en sortie de réacteur, est de 90 %, et la viscosité inhérente, laquelle est mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 2,01 dl/g.

Dans un mélangeur dynamique muni d'un agitateur réglé à une vitesse de 2 500 tr/min et contenant le copolymère à blocs SBR-IR obtenu, on ajoute ensuite 300 μmol / 100 g de monomères d'un agent de fonctionnalisation constitué de dibutyldichloroétain.

Après 4 min. de cette réaction de couplage, on soumet le copolymère ainsi fonctionnalisé à un traitement anti-oxydant, à l'aide de 0,8 pce de 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et de 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.

On sépare le copolymère ainsi traité de sa solution par une opération de stripping à la vapeur d'eau, puis on le sèche sur un outil à cylindres à 100° C pendant 20 min, pour obtenir le copolymère fonctionnalisé D à blocs SBR-IR selon l'invention.

La viscosité inhérente de ce copolymère D est de 2,49 dl/g, et sa viscosité ML est de 88.

Le bloc SBR de ce copolymère D contient 16 % de styrène (en masse) et, pour sa partie butadiénique, 24% de motifs vinyliques.

1. 2) Préparation du copolymère E "témoin":

Cet SBR E fonctionnalisé est préparé par copolymérisation du styrène et du butadiène qui est initiée au moyen de n-BuLi, en mettant en oeuvre la méthode décrite au paragraphe précédent 1. 1. 2), à ceci près que les 610 μmol / 100 g de monomères de polyisoprène vivant sont remplacées par 630 μmol / 100 g de monomères de n-BuLi actif, pour l'initiation de cette copolymérisation.

Le taux de conversion à la sortie du réacteur est de 98 %, et la viscosité inhérente du SBR obtenu, avant ajout du dibutyldichloroétain, est de 1,82 dl/g.

Le SBR, après couplage au dibutyldichloroétain, est soumis au traitement anti-oxydant précité et auxdites opérations de stripping et de séchage.

La viscosité inhérente du copolymère E ainsi obtenu est de 2,34 dl/g, et sa viscosité ML est de 90.

La microstructure de ce copolymère E est identique à celle susmentionnée pour le bloc SBR dudit copolymère D.

2) Préparation d'un copolymère fonctionnalisé F à deux blocs SBR-IR selon l'invention et d'un copolymère SBR "témoin" fonctionnalisé G, ces copolymères présentant un ML de 70:

2. 1) Préparation du copolymère F à blocs selon l'invention:

Ce copolymère fonctionnalisé F est préparé en mettant en oeuvre la méthode décrite au paragraphe 1. 1. 2) pour ledit copolymère D, à ceci près que:

- la quantité ajoutée de polyisoprène vivant pour initier la copolymérisation est ici de 700 μmol / 100 g de monomères, à la place des 610 μmol dudit paragraphe 1. 1. 2), et que
- la quantité ajoutée de dibutyldichloroétain est de 350 μmol / 100 g de monomères.

Le taux de conversion à la sortie du réacteur est de 99 %, et la viscosité inhérente du copolymère à blocs SBR-IR obtenu, avant ajout du dibutyldichloroétain, est de 1,74 dl/g.

Après couplage au dibutyldichloroétain, le copolymère obtenu est soumis au traitement anti-oxydant précité et auxdites opérations de stripping et de séchage.

La viscosité inhérente du copolymère F ainsi obtenu est de 2,16 dl/g, et sa viscosité ML est de 70.

La microstructure de ce copolymère F est identique à celle susmentionnée pour le bloc SBR dudit copolymère D.

5

2. 2) Préparation du copolymère G "témoin" SBR:

Cet SBR G fonctionnalisé est préparé par copolymérisation du styrène et du butadiène initiée au moyen de n-BuLi, en mettant en oeuvre la méthode décrite au paragraphe 1. 1. 2), à
10 ceci près que les 610 μmol / 100 g de monomères de polyisoprène vivant sont remplacées par 720 μmol / 100 g de monomères de n-BuLi actif, pour l'initiation de cette copolymérisation.

Le taux de conversion à la sortie du réacteur est de 97 %, et la viscosité inhérente du SBR obtenu, avant ajout du dibutyldichloroétain, est de 1,71 dl/g.

Le SBR, après couplage au dibutyldichloroétain, est soumis au traitement anti-oxydant
15 précité et auxdites opérations de stripping et de séchage.

La viscosité inhérente du copolymère G ainsi obtenu est de 2,12 dl/g, et sa viscosité ML est de 70.

La microstructure de ce copolymère G est identique à celle susmentionnée pour le bloc SBR dudit copolymère D.

20

3) Compositions de caoutchouc selon l'invention pour bandes de roulement de pneumatique comprenant chacune un copolymère D ou F fonctionnalisé à deux blocs SBR-IR selon l'invention, en comparaison de compositions "témoin":

3. 1) Compositions avec une charge renforçante à base de noir de carbone:

3. 1. 1) Première série de compositions:

On a testé ici deux compositions de caoutchouc qui comprennent chacune 50 pce de noir de carbone N220:

- une composition D₁ selon l'invention à base dudit copolymère fonctionnalisé D selon l'invention, à blocs SBR-IR et de ML 90, et

- une composition « témoin » E₁ à base dudit copolymère SBR « témoin » E, également fonctionnalisé et de ML 90.

La formulation de chaque composition D₁, E₁ est la suivante (en pce):

élastomère	100
N220	50
ZnO	3
acide stéarique	2,5
antioxydant (1)	1,5
soufre	1,5
sulfénamide (2)	0,8

où (1) est la N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylène diamine, et
(2) est la N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide.

Chaque composition D₁, E₁ est préparée dans un mélangeur interne par un travail thermomécanique en une étape qui dure 5 min. pour une vitesse de palettes de 40 tr/min., jusqu'à atteindre une même température de tombée de 170° C, tandis que l'incorporation du système de vulcanisation est effectuée sur un outil à cylindres à 30° C.

La vulcanisation est effectuée à 150° C pendant 40 min.

Les résultats sont consignés dans le tableau 3 suivant:

TABLEAU 3:

Composition	Composition D ₁	Composition E ₁
ML gomme	88	90
Propriétés à l'état non vulcanisé:		
ML	123	135
Propriétés à l'état vulcanisé:		
MA 10 %	5,35	5,35
MA 100 %	1,80	1,75
MA 300 %	2,15	2,05
Shore	63	62
Rupture Scott (MPa)	23,01	21,41
Allongement rupture (%)	536	538
Pertes 60° C (déformation 30 %)	27,6	29,8
Propriétés dynamiques en fonction de la déformation:		
G* à 0,45 %	3,7	3,8
G* à 50 %	1,85	1,9
tan delta max.	0,154	0,16

Concernant les propriétés à l'état vulcanisé de ces compositions chargées au noir de carbone, on en déduit que les propriétés hystérétiques (à faibles et fortes déformations) de la composition D₁ selon l'invention, à base dudit copolymère fonctionnalisé D à blocs SBR-IR, sont améliorées par rapport à celles de la composition « témoin » E₁ à base du SBR fonctionnalisé E.

On en déduit que la résistance au roulement d'un pneumatique dont la bande de roulement comprend ladite composition D₁ selon l'invention est améliorée par rapport à celle d'un pneumatique dont la bande de roulement comprend ladite composition « témoin » E₁.

De plus, on notera que cette composition D₁ selon l'invention présente une viscosité ML inférieure à celle de ladite composition E₁, ce qui représente une meilleure aptitude à la mise en oeuvre par rapport à cette composition classique E₁.

On peut en déduire que ledit copolymère D selon l'invention confère, à une composition de caoutchouc qui le contient et qui est chargée au noir de carbone, des propriétés d'hystérèse et de mise en oeuvre améliorées par rapport à une telle composition connue E₁.

3. 1. 2) Seconde série de compositions:

On a testé ici trois compositions de caoutchouc qui comprennent chacune 50 pce de noir de carbone N375:

- une composition D₂ selon l'invention à base dudit copolymère fonctionnalisé D selon l'invention, à blocs SBR-IR et de ML 90,
- une composition « témoin » E₂ à base dudit copolymère SBR « témoin » E, également fonctionnalisé et de ML 90, et
- une composition « témoin » E'₂ à base d'un coupage dudit copolymère SBR « témoin » E et dudit polyisoprène « témoin » C de l'exemple 1.

La formulation de chaque composition D₂, E₂, E'₂ est la suivante (en pce):

élastomère	100
N375	50
ZnO	2,5
acide stéarique	1,5
antioxydant (1)	1,5
soufre	1,2
sulfénamide (2)	1,2

où (1) est la N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylène diamine, et
(2) est la N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide.

Chaque composition D₂, E₂, E'₂ est préparée dans un mélangeur interne par un travail thermomécanique en une étape qui dure 5 min. pour une vitesse de palettes de 40 tr/min., jusqu'à atteindre une même température maximale de tombée de 160° C, tandis que l'incorporation du système de vulcanisation est effectuée sur « homo-finiisseur » à 30° C.

5 La vulcanisation est effectuée à 150° C pendant 30 min.

Les résultats sont consignés dans le tableau 4 suivant:

TABLEAU 4:

Composition	Composition D ₂	Composition E ₂	Composition E' ₂
ML gomme	88	90	
Propriétés à l'état non vulcanisé:			
ML	77	87	74
Propriétés à l'état vulcanisé:			
MA 10 %	5,59	6,03	5,7
MA 100 %	2,1	2,26	2,15
MA 300 %	2,79	2,86	2,86
MA300 %/MA100 %	1,33	1,27	1,33
Shore	66,1	67,2	66,1
Rupture Scott (MPa)	20,9	20	21,2
Allongement rupture (%)	449	446	467
Pertes 60° C (déformation 30 %)	24,6	28,8	27,2
Propriétés dynamiques en fonction de la déformation:			
G* à 0,45 %	4,25	5,1	4,71
G* à 50 %	2,3	2,53	2,34
delta G*	1,95	2,57	2,37
tan delta max.	0,174	0,193	0,192

Concernant les propriétés à l'état vulcanisé de ces compositions chargées au noir de carbone, on en déduit que les propriétés hystérétiques (à faibles et fortes déformations) de la composition D₂ selon l'invention, à base dudit copolymère fonctionnalisé D à blocs SBR-IR, sont améliorées par rapport à celles de la composition « témoin » E₂ à base du SBR fonctionnalisé E et à celles de la composition « témoin » E'₂ à base du coupage précité.

On en déduit que la résistance au roulement d'un pneumatique dont la bande de roulement comprend ladite composition D₂ selon l'invention est améliorée par rapport à celle de pneumatiques dont les bandes de roulement comprennent respectivement lesdites compositions « témoin » E₂ et E'₂.

De plus, on notera que cette composition D₂ selon l'invention présente une viscosité ML qui est, d'une part, inférieure à celle de ladite composition E₂, ce qui représente une meilleure aptitude à la mise en oeuvre par rapport à cette composition classique E₂ et qui est, d'autre part, proche de celle de ladite composition E'₂, ce qui représente une aptitude à la mise en oeuvre comparable à celle de cette dernière.

On peut en déduire que ledit copolymère D₂ selon l'invention confère, à une composition de caoutchouc qui le contient et qui est chargée au noir de carbone, des propriétés d'hystérèse et de mise en oeuvre globalement améliorées par rapport à de telles compositions connues E₂ et E'₂.

3. 2) Compositions avec une charge renforçante à base de silice:

On a testé ici deux compositions de caoutchouc qui comprennent chacune 50 pce de silice.

- une composition F selon l'invention à base dudit copolymère fonctionnalisé F selon l'invention, à blocs SBR-IR et de ML 70, et

- une composition « témoin » G à base dudit copolymère SBR « témoin » G, également fonctionnalisé et de ML 70.

La formulation de chaque composition F, G est la suivante (en pce):

	élastomère	100
	silice (1)	50
	agent liaison (2)	10
	ZnO	3
5	acide stéarique	2,5
	antioxydant (3)	2,5
	soufre	1,5
	sulfénamide (4)	1,8

- 10 où (1) est une silice hautement dispersible sous forme de micropertes, qui est commercialisée par la société Rhodia sous la dénomination « Zéosil 1165 MP »,
 (2) est un organosilane polysulfuré commercialisé par la société Dégussa sous la dénomination « X50S »,
 (3) est la N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylène diamine, et
 15 (4) est la N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide

Chaque composition F, G est préparée selon la méthode décrite dans le document de brevet européen EP-A-501 227, étant précisé que l'on opère dans un mélangeur interne un travail thermomécanique en deux étapes qui durent respectivement 5 min. et 4 min., pour une
 20 vitesse moyenne des palettes de 45 tr/min., jusqu'à atteindre une même température maximale de tombée de 160° C, tandis que l'incorporation du système de vulcanisation est effectuée sur un outil à cylindres à 30° C.

La vulcanisation est effectuée à 150° C pendant 40 min.

Les résultats sont consignés dans le tableau 5 suivant:

TABLEAU 5:

Composition	Composition F	Composition G
ML gomme	70	70
Propriétés à l'état non vulcanisé:		
ML	100	102
Propriétés à l'état vulcanisé:		
MA 10 %	8,2	8,4
MA 100 %	2,64	2,64
MA 300 %	2,88	2,90
Shore	72,5	72,5
Rupture Scott (MPa)	20,2	21,0
Allongement rupture (%)	442	458
Pertes 60° C (déformation 30 %)	25,35	27,5
Propriétés dynamiques en fonction de la déformation:		
G* à 0,45 %	6,79	7,03
G* à 50 %	2,54	2,57
tan delta max.	0,135	0,151

Concernant les propriétés à l'état vulcanisé de ces compositions chargées à la silice, on en déduit, d'une part, que les propriétés hystérétiques (à faibles et fortes déformations) de la composition F selon l'invention, à base dudit copolymère fonctionnalisé F à blocs SBR-IR, sont améliorées par rapport à celles de la composition « témoin » G à base dudit SBR G également fonctionnalisé et que, d'autre part, l'aptitude à la mise en oeuvre de cette composition F selon l'invention est sensiblement équivalente à celle de ladite composition G (ML voisins).

On en déduit que la résistance au roulement d'un pneumatique dont la bande de roulement comprend ladite composition F selon l'invention est améliorée par rapport à celle d'un pneumatique dont la bande de roulement comprend ladite composition « témoin » G.

REVENDICATIONS

1) Copolymère à n blocs ($n = 2$ ou 3) destiné à former une matrice élastomère d'une
5 composition de caoutchouc réticulable au soufre d'hystérèse réduite, chacun desdits blocs
comprenant un élastomère diénique dont le taux molaire d'unités issues de diènes conjugués
est supérieur à 15 %, et l'un ou chacun desdits blocs formant extrémité de chaîne dudit
copolymère étant constitué d'un polyisoprène, respectivement pour $n = 2$ ou $n = 3$,

caractérisé en ce que

10 - la masse moléculaire moyenne en nombre M_{n1} dudit ou de chaque bloc polyisoprène
d'extrémité est sensiblement comprise entre 2 500 et 20 000 g/mol, et en ce que

- la masse moléculaire moyenne en nombre M_{n2} du bloc dudit copolymère qui est autre
que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité est sensiblement comprise entre 80 000
g/mol et 350 000 g/mol.

15 2) Copolymère à blocs selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport
desdites masses moléculaires M_{n1} / M_{n2} est sensiblement compris entre 5 et 20 %.

3) Copolymère à blocs selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est
20 constitué de deux blocs.

4) Copolymère à blocs selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est
constitué de trois blocs.

25 5) Copolymère à blocs selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que
ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité comprend une
fonction interactive avec une charge renforçante.

6) Copolymère à blocs selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite fonction
30 est interactive avec de la silice.

7) Copolymère à blocs selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite fonction interactive avec de la silice comprend un groupe silanol.

5 8) Copolymère à blocs selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite fonction interactive avec de la silice comprend un groupe mono, di ou tri-alkoxysilane.

9) Copolymère à blocs selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite fonction est interactive avec du noir de carbone.

10 10) Copolymère à blocs selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite fonction interactive avec du noir de carbone comprend une liaison C-Sn.

11) Copolymère à blocs selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite fonction interactive avec du noir de carbone est obtenue par réaction avec un agent de type mono, di, tri
15 ou tétra-halogénoétain.

12) Copolymère à blocs selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite fonction interactive avec du noir de carbone comprend un groupe amine.

20 13) Copolymère à blocs selon une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité est un polybutadiène.

14) Copolymère à blocs selon une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité est un copolymère du
25 styrène et du butadiène.

15) Copolymère à blocs selon une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité est un copolymère du styrène et de l'isoprène.

16) Copolymère à blocs selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité présente un taux d'enchaînements vinyliques 3,4 et 1,2 qui est sensiblement compris entre 1 et 20 %.

5 17) Copolymère à blocs selon la revendication 13, caractérisé en ce que le taux d'enchaînements 1,2 dans le bloc polybutadiène est sensiblement compris entre 10 % et 60 %.

10 18) Copolymère à blocs selon la revendication 14, caractérisé en ce que les taux respectifs d'enchaînements 1,2 et d'enchaînements styréniques dans ledit bloc copolymère de styrène et de butadiène sont sensiblement compris entre 10 % et 70 %, et entre 5 % et 50 %.

15 19) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée comprenant une matrice élastomère, ladite composition étant adaptée pour présenter une hystérèse réduite à l'état réticulé, caractérisée en ce que ladite matrice élastomère comprend un copolymère à blocs selon une des revendications précédentes.

20 20) Composition de caoutchouc selon la revendication 19, caractérisée en ce qu'elle comprend une charge renforçante, ledit bloc qui est autre que ledit ou chaque bloc polyisoprène d'extrémité étant fonctionnalisé, couplé ou étoilé pour la liaison avec ladite charge renforçante.

25 21) Composition de caoutchouc selon la revendication 20, caractérisée en ce que la charge renforçante comprend, à titre majoritaire, une charge inorganique renforçante, telle que de la silice.

22) Composition de caoutchouc selon la revendication 20, caractérisée en ce que ladite charge renforçante comprend, à titre majoritaire, du noir de carbone.

30 23) Bande de roulement de pneumatique utilisable pour réduire la résistance au roulement d'un pneumatique l'incorporant, caractérisée en ce qu'elle comprend une composition de caoutchouc réticulée selon une des revendications 19 à 22.

24) Pneumatique, caractérisé en ce qu'il comporte une bande de roulement selon la revendication 23.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/04572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F297/02 C08L53/00 B60C1/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C08L B60C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 441 485 A (MOBIL OIL CORP) 14 August 1991 (1991-08-14) page 2, line 52 -page 3, line 51 page 5, line 45 -page 7, line 30 page 13, line 56 -page 14, column 6 ---	1,2,4-6, 13,14
A	US 6 043 321 A (MATRANA BARRY ALLEN ET AL) 28 March 2000 (2000-03-28) claims 1,6,9 ---	1
A	EP 0 438 967 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 31 July 1991 (1991-07-31) cited in the application the whole document -----	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
° Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*G* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">25 July 2001</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">07/08/2001</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Meulemans, R</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/04572

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0441485	A	14-08-1991	US 5149895 A	22-09-1992
			AT 138083 T	15-06-1996
			AU 649990 B	09-06-1994
			AU 6933891 A	18-07-1991
			BR 9100180 A	22-10-1991
			CA 2034196 A,C	17-07-1991
			CN 1055743 A,B	30-10-1991
			CN 1238345 A	15-12-1999
			DE 69119440 D	20-06-1996
			DE 69119440 T	14-11-1996
			DK 441485 T	10-06-1996
			ES 2087238 T	16-07-1996
			FI 910213 A,B,	17-07-1991
			GR 3020601 T	31-10-1996
			IE 910123 A	17-07-1991
			JP 2113464 C	21-11-1996
			JP 6128340 A	10-05-1994
			JP 7116272 B	13-12-1995
			KR 192998 B	15-06-1999
			NO 301934 B	29-12-1997
			NO 973583 A	17-07-1991
			PT 96497 A,B	15-10-1991
			US 6162768 A	19-12-2000
			US 6228817 B	08-05-2001
			US 5387730 A	07-02-1995
			US 6248702 B	19-06-2001
			US 5545783 A	13-08-1996
			US 5637783 A	10-06-1997
			US 5633415 A	27-05-1997
			US 5773524 A	30-06-1998
			US 5625100 A	29-04-1997
			US 5780540 A	14-07-1998
			US 5210359 A	11-05-1993
			US 5288937 A	22-02-1994
US 6043321	A	28-03-2000	NONE	
EP 0438967	A	31-07-1991	US 5070148 A	03-12-1991
			CA 2022412 A	17-07-1991
			DE 69026810 D	05-06-1996
			DE 69026810 T	28-11-1996
			JP 4249511 A	04-09-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N°

PCT/EP 01/04572

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08F297/02 C08L53/00 B60C1/00 Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la (CIB)		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) IPC 7 C08F C08L B60C Documentation consultée au que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électroniques consultées au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie°	Identification des documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n°. des revendications visées
X	EP 0 441 485 A (MOBIL OIL CORP) 14 aout 1991 (1991-08-14) page 2, ligne 52 -page 3, ligne 51 page 5, ligne 45 -page 7, ligne 30 page 13, ligne 56 -page 14, column 6 ---	1,2,4-6, 13,14
A	US 6 043 321 A (MATRANA BARRY ALLEN ET AL) 28 mars 2000 (2000-03-28) revendications 1,6,9 ---	1
A	EP 0 438 967 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 31 July 1991 (1991-07-31) cité dans la demande tout le document -----	1
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégorie spéciale de documents cités :		
"A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée 25 juillet 2001 (25.06.01)	Date d'expédition du rapport de recherche 07/08/2001	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale EPO n° de télécopieur	Fonctionnaire autorisé n° de téléphone	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP 01/04572

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
EP 0441485 A	14-08-1991	US 5149895 A	22-09-1992
		AT 138083 T	15-06-1996
		AU 649990 B	09-06-1994
		AU 6933891 A	18-07-1991
		BR 9100180 A	22-10-1991
		CA 2034196 A,C	17-07-1991
		CN 1055743 A,B	30-10-1991
		CN 1238345 A	15-12-1999
		DE 69119440 D	20-06-1996
		DE 69119440 T	14-11-1996
		DK 441485 T	10-06-1996
		ES 2087238 T	16-07-1996
		FI 910213 A,B,	17-07-1991
		GR 3020601 T	31-10-1996
		IE 910123 A	17-07-1991
		JP 2113464 C	21-11-1996
		JP 6128340 A	10-05-1994
		JP 7116272 B	13-12-1995
		KR 192998 B	15-06-1999
		NO 301934 B	29-12-1997
		NO 973583 A	17-07-1991
		PT 96497 A,B	15-10-1991
		US 6162768 A	19-12-2000
		US 6228817 B	08-05-2001
		US 5387730 A	07-02-1995
		US 6248702 B	19-06-2001
		US 5545783 A	13-08-1996
		US 5637783 A	10-06-1997
		US 5633415 A	27-05-1997
		US 5773524 A	30-06-1998
		US 5625100 A	29-04-1997
		US 5780540 A	14-07-1998
		US 5210359 A	11-05-1993
		US 5288937 A	22-02-1994
US 6043321 A	28-03-2000	AUCUN	
EP 0438967 A	31-07-1991	US 5070148 A	03-12-1991
		CA 2022412 A	17-07-1991
		DE 69026810 D	05-06-1996
		DE 69026810 T	28-11-1996
		JP 4249511 A	04-09-1992