

(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
18 novembre 2004 (18.11.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/099277 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 297/02, 297/04, C08L
53/00, 53/02, B60C 1/00, C08F 8/00
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2004/004722
- (22) Date de dépôt international : 4 mai 2004 (04.05.2004)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
03/05589 7 mai 2003 (07.05.2003) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf CA, MX, US) :
SOCIÉTÉ DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR];
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : MICHE-
LIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH];
Route Louis Braille 10 et 12, CH-1763 Granges-Paccot
(CH).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : LESAGE,
Pierre [FR/FR]; 3, Rue Pierre Besset, F-63000 Cler-
mont-Ferrand (FR).
- (74) Mandataire : HIEBEL, Robert; M. F. P. Michelin, 23,
place des Carmes Dechaux, SGD/LG/PI - F35 - Ladoux,
F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BLOCK COPOLYMERS FOR TYRE TREAD COMPOSITIONS, AND CORRE-
SPONDING COPOLYMERS

(54) Titre : PROCÉDE DE PRÉPARATION DE COPOLYMERES A BLOCS POUR COMPOSITIONS DE BANDE DE ROULE-
MENT DE PNEUMATIQUE, ET CES COPOLYMERES

(57) Abstract: The invention especially relates to a method for producing a functionalised, coupled or star-shaped block copolymer which can be used in a rubber composition that can be cross-linked with sulphur and has reduced hysteresis in the cross-linked state, at least one of the blocks consisting of a polyisoprene and at least one other block consisting of a diene elastomer other than a polyisoprene, the molar rate of units from one conjugated diene or a plurality thereof being higher than 15 %. The inventive method comprises the following steps: (i) at least one monomer comprising a conjugated diene other than isoprene is copolymerised by means of a catalytic system comprising at least one hydrocarbonated solvent, a compound A of a metal from the group IIIA, a compound B of an alkaline earth metal and a polymer initiator C comprising a linkage C-Li consisting of a monolithiated polyisoprene used to form the polyisoprene block; et (iv) a functionalising, coupling, or star-shaping agent comprising an acetoxy group and corresponding to formula $R_n-Sn-(O-CO-R')_{4-n}$, wherein n is a natural number from 0 to 4 and R and R' are each identical or different alkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl groups, is added to the copolymerisation product, so that the or each block consisting of a diene elastomer other than a polyisoprene is functionalised, coupled or star-shaped.

(57) Abrégé : La présente invention concerne notamment un procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisés, couplé ou étoilé qui est utilisable dans une composition de caoutchouc réticulable au soufre et d'hystérèse réduite à l'état réticulé, l'un au moins des blocs étant constitué d'un polyisoprène et au moins un autre bloc étant constitué d'un élastomère diénique autre qu'un polyisoprène dont le taux molaire d'unités issues d'un ou de diènes conjugués est supérieur à 15 %. Selon l'invention, ce procédé comprend: (iii) la copolymérisation d'un ou plusieurs monomères comprenant un diène conjugué autre que l'isoprène à l'aide d'un système catalytique comprenant au moins un solvant hydrocarboné, un composé A d'un métal du groupe IIIA, un composé B d'un métal alcalino-terreux et un initiateur polymère C comportant une liaison C-Li qui est constitué d'un polyisoprène monolithié destiné à former le bloc polyisoprène, et (iv) l'ajout au produit de la copolymérisation d'un agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage comprenant un groupe acétoxy et de formule $R_n-Sn-(O-CO-R')_{4-n}$, où n'est un entier naturel allant de 0 à 4 et où R et R' sont chacun des groupes alkyle, cycloalkyle, aryle ou aralkyle identiques ou différents, pour que le ou chaque bloc constitué d'un élastomère diénique autre qu'un polyisoprène soit fonctionnalisés, couplés ou étoilés.

WO 2004/099277 A1



SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

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

Procédé de préparation de copolymères à blocs pour compositions de bande de roulement de pneumatique, et ces copolymères

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé qui est utilisable dans une composition de caoutchouc réticulable au soufre et d'hystérèse réduite à l'état réticulé, un tel copolymère à blocs et une composition de caoutchouc l'incorporant qui est utilisable dans une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique. L'invention concerne également cette bande de roulement et une enveloppe de pneumatique l'incorporant présentant 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.

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 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 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 fonctions alcoxysilane 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.

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
5 n'offre pas toujours un compromis module dynamique / hystérèse satisfaisant.

Pour pallier cet inconvénient, on a cherché à utiliser des copolymères à blocs 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
10 la synthèse est largement décrite dans la littérature. Ces copolymères diblocs sont connus pour présenter des propriétés intéressantes de résistance aux impacts.

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
15 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 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
20 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 moléculaire moyenne en nombre 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 moyenne en nombre du bloc IR sur celle du
25 bloc SBR doit être supérieur à 33 % et peut aller jusqu'à 300 %.

Les compositions de caoutchouc décrites dans ce document peuvent présenter une 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
30 que la masse moléculaire moyenne en nombre relativement élevée du bloc IR conduit toujours

à une ségrégation marquée des phases correspondant respectivement aux blocs IR et SBR, en raison des taux 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.

5 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 l'utilisation de copolymères à blocs IR-BR avec 80 ou 50 % d'IR. A ces taux relatifs, la masse moléculaire moyenne en nombre du bloc IR est toujours égale ou supérieure à 200 000 g/mol, et il en résulte que les blocs de ces copolymères forment également des phases ségréguées.

10 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 utilisés présentent des blocs IR de masse moléculaire moyenne en nombre égale à 104 000 g/mol, ou égale à 133 000 g/mol. La masse moléculaire relativement élevée des blocs IR et des blocs BR conduit également à une forte ségrégation des phases relatives à ces deux blocs.

15 Un but de la présente invention est de proposer un procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé qui soit utilisable dans une composition de caoutchouc réticulable au soufre, telle qu'une composition de bande de roulement de pneumatique, et qui confère à cette composition une hystérèse réduite à l'état réticulé, ce
20 copolymère étant tel que l'un au moins de ses blocs est constitué d'un polyisoprène, au moins un autre bloc étant constitué d'un élastomère diénique autre qu'un polyisoprène dont le taux molaire d'unités issues d'un ou de diènes conjugués est supérieur à 15 %. Ce but est atteint en ce que les demanderesse ont découvert d'une manière inattendue que :

(i) la copolymérisation d'un ou plusieurs monomères comprenant au moins un
25 diène conjugué autre que l'isoprène à l'aide d'un système catalytique comprenant un solvant hydrocarboné, un composé A d'un métal du groupe IIIA, un composé B d'un métal alcalino-terreux et un initiateur polymère C comportant une liaison C-Li qui est constitué d'un polyisoprène monolithié destiné à former ledit bloc polyisoprène, et

(ii) l'ajout au produit de cette copolymérisation d'un agent de fonctionnalisation,
30 de couplage ou d'étoilage comprenant un groupe acétoxy de formule (1) $R_n-Sn-(O-CO-R')_{4-n}$, où n est un entier naturel allant de 0 à 4 et où R et R' sont chacun des groupes alkyle,

cycloalkyle, aryle ou aralkyle identiques ou différents, pour que ledit bloc constitué d'un élastomère diénique autre qu'un polyisoprène soit fonctionnalisé, couplé ou étoilé,

permet de préparer un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé qui est utilisable dans une composition de caoutchouc réticulable au soufre pour bande de roulement de pneumatique comprenant du noir de carbone à titre de charge renforçante du fait de l'interaction améliorée de ce copolymère avec le noir de carbone, ce copolymère selon l'invention permettant d'optimiser d'une manière significative pour cette composition, à l'état réticulé, les résultats de réduction d'hystérèse et, à l'état non réticulé, les résultats d'aptitude à la mise en œuvre.

En particulier, en prenant comme référence les hystérèses relatives à des élastomères diéniques « témoin » dont le taux molaire d'unités issues de diènes conjugués est supérieur à 15 %, par exemple des copolymères styrène-butadiène (SBR) ou des copolymères à blocs IR-SBR tous deux non modifiés (i.e. ni fonctionnalisés, ni couplés, ni étoilés), un copolymère à blocs selon l'invention est caractérisé par une hystérèse qui est plus réduite que celle qui est relative à ces élastomères « témoin ».

A titre d'élastomère diénique dont le taux molaire d'unités issues de diènes conjugués est supérieur à 15 % qui est susceptible de former ledit bloc autre que ledit bloc polyisoprène, on entend tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué autre que l'isoprène 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 vinyloaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

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

Avantageusement, on utilise du butadiène et un vinyloaromatique, tel que le styrène, à titre de monomères à copolymériser avec le polyisoprène présent dans l'initiateur lithié C, de préférence pour l'obtention d'un copolymère à blocs IR et SBR.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le ou chaque bloc autre qu'un polyisoprène présente une teneur en enchaînements 1,4-trans égale ou supérieure à 70 %.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le ou chaque bloc polyisoprène (IR) du copolymère selon l'invention présente un taux d'enchaînements vinyliques (3,4 et 1,2) qui est
5 sensiblement compris entre 1 et 20 %.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le(s)dit(s) bloc(s) polyisoprène présente(nt) une masse moléculaire moyenne en nombre M_{n1} comprise entre 2 500 et 20 000 g/mol, le(s)dit(s) bloc(s) constitué(s) dudit élastomère diénique présentant une masse moléculaire moyenne en nombre M_{n2} comprise entre 65 000 et 350 000 g/mol.

10 On notera que cette masse moléculaire réduite du ou des bloc(s) polyisoprène permet de ne pas abaisser trop significativement le module du copolymère à blocs obtenu.

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

15 Concernant ledit système catalytique qui est utilisé pour préparer les copolymères à blocs selon l'invention, on peut citer comme exemples représentatifs desdits composés A utilisables les composés organométalliques suivants :

les organoaluminiques halogénés ou non tels que le triéthylaluminium, le triisobutylaluminium, le chlorure de diéthylaluminium, le dichlorure d'éthylaluminium, le
20 sesquichlorure d'éthylaluminium, le sesquichlorure de méthylaluminium; les hydrures de dialcoylaluminium, tels que l'hydrures de diéthylaluminium, l'hydrures de diisobutylaluminium.

De préférence, on utilise pour ledit composé A un trialkyl-aluminium dont le nombre d'atomes de carbone va de 1 à 12, avantageusement le trioctyl-aluminium.

25 A titre de composés B, sont notamment utilisables les hydrures H_2Ba et H_2Sr , les sels d'acides organiques mono ou polyfonctionnels de formules $(R-COO)_2 Ba$ ou Sr , $R_1-(COO)_2 Ba$ ou Sr , où R et R_1 sont des radicaux organiques (le premier monovalent et le second divalent), les thioacides correspondants, les alcoolates mono ou polyfonctionnels et les thiolates correspondants; les phénates mono ou polyfonctionnels et les thiophénates
30 correspondants; les sels d'acides alcools et d'acides phénols de Ba ou Sr et les thio-produits correspondants; les β -dicétonates de Ba ou Sr tels que les produits de réaction du Ba ou Sr

avec l'acétylacétone, le dibenzoylméthane, la thénoltrifluoro-acétone, la benzoyltrifluoro-acétone, la benzoyl-acétone; les dérivés organiques du Ba ou Sr tels que ceux du 1,1-diphényléthylène, du 1,2-acénaphthylène, du tétraphénylbutane, de l' α -méthyl-styrène, ou encore ceux tels que le diphényl Ba ou Sr, le bis-cyclopentadiényl Ba ou Sr, les trialcoylsilyl Ba ou Sr, le triphénylsilyl Ba ou Sr; les dérivés organiques mixtes tels que l'iodure de phényl-Ba, l'iodure de méthyl-Sr, les sels de Ba ou Sr des amines secondaires; les métaux cétyles tels que la benzophénone Ba ou Sr, la cinnamone Ba ou Sr et les produits alcoylés correspondants et les homologues soufrés; les ions radicaux du Ba et Sr tels que ceux du naphthalène, de l'anthracène, du chrysène, du diphényle, etc.

10 On peut également utiliser pour le composé B un alcoolate de calcium.

De préférence, on utilise pour ledit composé B un alcoolate de baryum, avantageusement l'éthyl diglycolate de baryum ou le nonylphénoxyde de baryum.

A titre d'initiateur polymère C comportant une liaison C-Li, est utilisable un polyisoprène monolithié non fonctionnalisé, c'est-à-dire dépourvu de tout groupe fonctionnel tels que les groupes carboxyliques, amine, amide, etc., de préférence obtenu par voie anionique.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, ce système catalytique selon l'invention comprend un co-catalyseur, résultant du produit de réaction dans ledit solvant hydrocarboné dudit composé A et dudit composé B, et ledit initiateur polymère C.

20 Selon un premier exemple de réalisation de ce premier mode, le procédé de préparation selon l'invention consiste à mettre en oeuvre les étapes suivantes :

- dans une première étape, on prépare ce co-catalyseur en faisant réagir, dans ledit solvant hydrocarboné inerte, les deux composés A et B. Puis on chauffe le mélange obtenu de préférence à une température comprise entre 20 et 120 C, encore plus préférentiellement entre 25 30 et 50° C et pendant une durée suffisante pour permettre la réaction des deux composés A et B (généralement comprise entre 1 et 60 min., de préférence entre 20 et 40 min.); puis

- dans une seconde étape, on met en contact ledit co-catalyseur avec le milieu de polymérisation comprenant ledit ou lesdits monomères à copolymériser (lesquels sont par exemple en solution dans un solvant de polymérisation, dans le cas d'une copolymérisation en 30 solution), à l'exclusion dudit initiateur polymère C; puis

- dans une troisième étape, on adjoint au milieu de polymérisation ainsi obtenu ledit initiateur C, de sorte à faire réagir le mélange obtenu à ladite seconde étape, puis

- dans une quatrième étape, on ajoute ledit agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage au produit de la copolymérisation,

5 et l'on stoppe ultérieurement la réaction de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage pour obtenir ledit copolymère à blocs fonctionnalisés, couplés ou étoilés.

Selon un second exemple de réalisation de ce premier mode, le procédé de préparation selon l'invention consiste alors à mettre en oeuvre les étapes suivantes:

- une première étape qui est la même que celle décrite pour ledit premier exemple; puis

10 - une seconde étape qui consiste à ajouter ledit initiateur polymère C au pré-mélange obtenu à la première étape et formé par les composés A et B, éventuellement après avoir ajouté un composé alkyl lithien pour améliorer l'activité du système catalytique. De préférence, ce composé alkyl lithien est le butyl lithium ; puis

15 - une troisième étape qui consiste à ajouter le système catalytique ainsi obtenu au milieu de polymérisation comprenant ledit ou lesdits monomères à copolymériser (lesquels sont par exemple en solution dans un solvant de polymérisation, dans le cas d'une copolymérisation en solution) ; puis

- une quatrième étape qui consiste à ajouter ledit agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage au produit de la copolymérisation, et

20 l'on stoppe ultérieurement la réaction de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage pour obtenir ledit copolymère à blocs fonctionnalisés, couplés ou étoilés.

Les conditions de température sont les mêmes que celles dudit premier exemple.

25 Selon un second mode de réalisation de l'invention, le système catalytique comprend un pré-mélange desdits composés A et C dans ledit solvant hydrocarboné et ledit composé B.

Ce second mode est par exemple mis en oeuvre de la manière suivante :

- dans une première étape, on réalise un pré-mélange desdits composés A et C dans ledit solvant hydrocarboné, puis

30 - dans une seconde étape, on ajoute ce pré-mélange au milieu de polymérisation comprenant ledit ou lesdits monomères à copolymériser en solution dans un solvant de polymérisation, puis

- dans une troisième étape, on ajoute ledit composé B au mélange obtenu à ladite seconde étape, puis

- dans une quatrième étape, on ajoute ledit agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage au produit de la copolymérisation, et

5 l'on stoppe ultérieurement la réaction de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage pour obtenir ledit copolymère à blocs fonctionnalisés, couplés ou étoilés.

Dans ces deux modes du procédé de préparation selon l'invention, on utilise une quantité des réactifs A et B telle que le rapport molaire A/B est compris entre 0,5 et 5, et préférentiellement entre 2,5 et 4. De plus, on utilise une quantité des deux réactifs B et C telle
10 que le rapport molaire C/B est compris entre 0,2 et 4, et préférentiellement entre 1,5 et 4.

Dans le cas d'une copolymérisation en solution, le solvant de polymérisation est de préférence un solvant hydrocarboné, préférentiellement le cyclohexane, et la température de polymérisation est comprise entre 20 et 150° C, de préférence entre 60 et 110° C.

De plus, la concentration en métal alcalino-terreux du système catalytique selon
15 l'invention est comprise entre 0,01 et 0,5 mol.l⁻¹, de préférence entre 0,03 et 0,25 mol.l⁻¹.

On notera que la copolymérisation selon l'invention peut être continue, discontinue et qu'elle peut également être réalisée en masse.

Concernant les agents modifiants spécifiques de fonctionnalisation, de couplage ou
20 d'étoilage qui sont utilisables pour l'obtention des copolymères à blocs modifiés selon l'invention en référence à ladite formule (1), on notera que les groupes R et R' peuvent comporter un nombre variable d'atomes de carbone pouvant par exemple aller jusqu'à 22 (i.e. de 1 à 22 atomes de carbone pour les groupes alkyle et de 6 à 22 pour les groupes cycloalkyle, aryle ou aralkyle).

25 Pour l'obtention d'un copolymère à blocs fonctionnalisés selon l'invention (i.e. par définition à une seule extrémité de chaîne), on utilise un agent de fonctionnalisation qui répond à ladite formule (1) avec n = 3, i.e. R₃-Sn-(O-CO-R'), le copolymère obtenu étant linéaire à deux blocs (e.g. IR-SBR).

A titre exemplatif d'agent de fonctionnalisation utilisable selon l'invention, on peut
30 citer le tributylacétate d'étain.

Pour l'obtention d'un copolymère à blocs couplé selon l'invention, on utilise un agent de couplage selon la formule (1) avec $n=2$, i.e. $R_2-Sn-(O-CO-R')_2$, ce copolymère étant linéaire à trois blocs, les deux blocs d'extrémité étant constitués d'un polyisoprène (e.g. IR-SBR-IR).

5 De préférence, l'agent de couplage utilisé est le dibutyldiacétate d'étain.

D'autres agents de couplage satisfaisant à la formule (1) sont également utilisables, tels que le dibutyldilaurate d'étain ou le dibutyldistéarate d'étain, à titre non limitatif.

Pour l'obtention d'un copolymère à blocs étoilé selon l'invention, on utilise un agent d'étoilage selon la formule (1) avec $n = 0$ ou 1 , i.e. $Sn-(O-CO-R')_4$ ou $R_1-Sn-(O-CO-R')_3$,
10 respectivement pour l'obtention d'un copolymère ramifié à quatre ou trois branches, chaque branche comportant dans ces deux cas deux blocs parmi lesquels le bloc d'extrémité est constitué d'un polyisoprène (e.g. quatre ou trois branches à blocs SBR-IR).

A titre exemplatif de tels agents d'étoilage utilisables selon l'invention, on peut citer le butyltriacétate d'étain ($n = 1$) et le tétraacétate d'étain ($n = 0$).

15 Sont également utilisables d'autres agents d'étoilage satisfaisant à ladite formule (1), tels que l'éthyltristéarate d'étain, le butyltrioctanoate d'étain, le butyltristéarate d'étain ou le butyltrilaurate d'étain, à titre non limitatif.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, l'ajout dudit agent modifiant est
20 réalisé de telle manière que le rapport molaire Sn / Li (i.e. agent modifiant/ polyisoprène lithié) soit compris entre 0,2 et 1 et, à titre encore plus préférentiel, entre 0,3 et 0,8.

En effet, des essais réalisés dans le cadre de la présente invention ont montré que le « saut » ou écart de viscosité inhérente entre le copolymère à blocs non modifié et le copolymère à blocs modifié (i.e. fonctionnalisé, couplé ou étoilé), qui constitue un indicateur
25 satisfaisant de la modification réalisée sur le copolymère, atteint un optimum lorsque la valeur de ce rapport Sn / Li appartient aux plages précitées.

Un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon l'invention, qui est utilisable dans une composition de caoutchouc réticulable au soufre, d'hystérèse réduite à
30 l'état réticulé et comprenant du noir de carbone à titre de charge renforçante, l'un au moins desdits blocs étant constitué d'un polyisoprène et au moins un autre bloc étant constitué d'un

élastomère diénique autre qu'un polyisoprène dont le taux molaire d'unités issues d'un ou de diènes conjugués est supérieur à 15 %, est tel que ledit bloc constitué d'un élastomère diénique autre qu'un polyisoprène est fonctionnalisé, couplé ou étoilé au moyen d'un agent comprenant un groupe acétoxy de formule $R_n-Sn-(O-CO-R')_{4-n}$, où n est un entier naturel allant de 0 à 4 et où R et R' sont chacun des groupes alkyle, cycloalkyle, aryle ou aralkyle qui sont identiques ou différents.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ce copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé est tel que le ou chaque bloc constitué d'un élastomère diénique autre qu'un polyisoprène présente une teneur en enchaînements 1,4-trans égale ou supérieure à 70 %.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ce copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé est tel que le(s) bloc(s) polyisoprène présente(nt) une masse moléculaire moyenne en nombre M_{n1} comprise entre 2 500 et 20 000 g/mol et en ce que le(s) bloc(s) constitué(s) dudit élastomère diénique présente(nt) une masse moléculaire moyenne en nombre M_{n2} comprise entre 65 000 et 350 000 g/mol.

Selon un exemple de réalisation de l'invention, ce copolymère à blocs est fonctionnalisé au moyen dudit agent de fonctionnalisation selon l'invention répondant à la formule $R_3-Sn-(O-CO-R')$, de sorte que ledit copolymère soit linéaire à deux blocs.

Selon un autre exemple de réalisation de l'invention, ce copolymère à blocs est couplé au moyen dudit agent de couplage selon l'invention de formule $R_2-Sn-(O-CO-R')_2$, de préférence le dibutyldiacétate d'étain, de sorte que ledit copolymère soit linéaire à trois blocs, les deux blocs d'extrémité étant chacun constitués d'un polyisoprène.

Selon un autre exemple de réalisation de l'invention, ce copolymère à blocs est étoilé au moyen dudit agent d'étoilage selon l'invention répondant à la formule $Sn-(O-CO-R')_4$ ou $R_1-Sn-(O-CO-R')_3$, de sorte que ledit copolymère soit ramifié respectivement à quatre ou trois branches, chaque branche comportant deux blocs parmi lesquels le bloc d'extrémité est constitué d'un polyisoprène.

De préférence, un copolymère à blocs selon l'invention est tel que le rapport des dites masses moléculaires moyennes en nombre M_{n1} / M_{n2} est compris entre 5 et 20 %.

Egalement à titre préférentiel, un copolymère à blocs selon l'invention est tel que l'élastomère diénique constituant ledit ou chaque bloc autre qu'un polyisoprène est un copolymère du butadiène et d'un vinylaromatique, tel que le styrène.

Egalement à titre préférentiel, un copolymère à blocs selon l'invention est tel que ledit
5 ou chaque bloc polyisoprène présente un taux d'enchaînements vinyliques 3,4 et 1,2 qui est sensiblement compris entre 1 et 20 %.

Une composition de caoutchouc selon l'invention comprend une charge renforçante constituée en tout ou en partie de noir de carbone et est telle qu'elle comprend ledit copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé tel que défini précédemment, ce qui rend
10 cette composition adaptée, d'une part, pour présenter une aptitude à la mise en oeuvre améliorée à l'état non réticulé et une hystérèse réduite à l'état réticulé et, d'autre part, pour constituer une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique présentant une résistance au roulement réduite.

De préférence, la composition selon l'invention comprend ce copolymère à blocs selon
15 une quantité supérieure à 50 pce et pouvant aller jusqu'à 100 pce (pce : parties en poids pour cent parties d'élastomère(s)) et, à titre encore plus préférentiel, selon une quantité de 100 pce.

De préférence, ladite charge renforçante comprend à titre majoritaire du noir de carbone (i.e. selon une fraction massique supérieure à 50 %).

Egalement à titre préférentiel, la charge renforçante comprend du noir de carbone selon
20 une quantité supérieure à 40 pce (pce : parties en poids pour cent parties d'élastomère(s)).

A titre de noir de carbone, conviennent tous les noirs qui sont commercialement disponibles ou conventionnellement utilisés dans les pneumatiques et particulièrement dans les bandes de roulement, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF et de préférence des noirs des série 200 ou 300. A titre d'exemples non limitatifs de tels noirs, on peut citer les
25 noirs N234, N339, N347, N375, ainsi que les noirs de série 100 tels que N115 et N134.

Bien entendu, par « noir de carbone » on entend également un coupage de différents noirs de carbone qui est utilisable pour constituer tout ou partie de ladite charge renforçante.

La charge renforçante peut comprendre en outre une charge inorganique renforçante,
30 de préférence à titre minoritaire (i.e. selon une fraction massique inférieure 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 pour 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 microperles, 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.

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

Conviennent également à titre de charge inorganique renforçante les noirs de carbone modifiés par de la silice tels que les charges commercialisées par la société CABOT sous la
5 dénomination « CRX 2000 » et qui sont décrites dans le document de brevet WO-A-96/37547, des alumines (de formule Al_2O_3) telles que les alumines à dispersibilité élevée qui sont décrites dans le document de brevet européen EP-A-810 258, ou encore des hydroxydes d'aluminium, tels que ceux décrits dans le document de brevet international WO-A-99/28376.

La composition de caoutchouc selon l'invention peut comprendre en outre de manière
10 classique, un agent de liaison charge inorganique renforçante / matrice élastomère (encore appelé agent de couplage), qui a pour fonction d'assurer une liaison (ou couplage) suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre l'éventuelle charge inorganique renforçante et la matrice, tout en facilitant la dispersion de cette charge inorganique au sein de ladite matrice.

De manière connue, en présence d'une charge inorganique renforçante, il est nécessaire
15 d'utiliser un agent de couplage dont la fonction est d'assurer une connexion chimique et/ou physique suffisante entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère.

Un tel agent de couplage, par conséquent au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée "Y-T-X", dans laquelle:

- Y représente un groupe fonctionnel (fonction "Y") capable de se lier
20 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 de surface de la charge inorganique (e.g. les silanols de surface pour la silice),

- X représente un groupe fonctionnel (fonction "X") capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère diénique, e.g. via un atome de soufre,

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

On peut utiliser tout agent de couplage susceptible d'assurer efficacement, dans les compositions de caoutchouc diénique utilisables pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques, la liaison entre une charge inorganique renforçante telle que silice et un élastomère diénique, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes
30 polyfonctionnels porteurs des fonctions X et Y.

On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les documents de brevet FR 2 149 339, FR 2 206 330, US 3 842 111, US 3 873 489, US 3 978 103, US 3 997 581, US 4 002 594, US 4 072 701, US 4 129 585, US 5 580 919, US 5 583 245, US 5 650 457, US 5 663 358, US 5 663 395, US 5 663 396, US 5 674 932, US 5 675 014, US 5 684 171, US 5 684 172, US 5 696 197, US 5 708 053, US 5 892 085, EP 1 043 357, WO 02/083782.

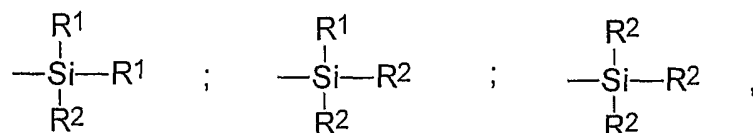
Conviennent en particulier pour la mise en œuvre de l'invention, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés dits "symétriques" répondant à la formule générale (I) suivante:

10 (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) ;

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



dans lesquelles:

20 - les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{18} ou aryle en C_6-C_{18} (de préférence des groupes alkyle en C_1-C_6 , cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C_1-C_4 , plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).

25 - les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C_1-C_{18} ou cycloalkoxy en C_5-C_{18} (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en C_1-C_8 et cycloalkoxy en C_5-C_8 , plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en C_1-C_4 , en particulier méthoxy et éthoxy).

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "n" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement

proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alkoxy-silanes disulfurés ($n = 2$).

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C_1-C_4)-alkyl(C_1-C_4))silyl-alkyl(C_1-C_4)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$.

Le TESP est commercialisé par exemple par la société Degussa sous la dénomination Si75 (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 de polysulfures avec une valeur moyenne pour n qui est proche de 4).

On citera également comme exemples d'agent de couplage avantageux les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C_1-C_4)-dialkyl(C_1-C_4))silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande WO 02/083782 précitée.

A titre d'exemples d'agents de couplage autres que les alkoxy-silanes polysulfurés précités, on citera notamment des polyorganosiloxanes bifonctionnels tels que décrits dans les demandes WO99/02602 ou WO 01/96442 précitées, ou encore les polysulfures d'hydroxysilane tels que décrits dans les demandes WO 02/30939 et WO 02/31041 précitées.

Les compositions selon l'invention contiennent, outre la matrice élastomère, ladite charge renforçante et éventuellement un agent de liaison charge inorganique renforçante/élastomère(s), tout ou partie des autres additifs habituellement 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, éventuellement un ou des agents de recouvrement de la charge inorganique renforçante, tels que des alcoxysilanes, polyols, amines, etc.

Une bande de roulement pour pneumatique selon l'invention est telle qu'elle
5 comprend une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée telle que définie ci-dessus.

Une enveloppe de pneumatique selon l'invention est telle qu'elle comporte cette bande de roulement.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux
10 comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

- Dans les exemples ci-après, la viscosité Mooney ML (1+4) à 100° C est mesurée selon la norme ASTM D 1646 de 1999, en abrégé ML.

15

- On a utilisé la technique SEC (chromatographie d'exclusion par la taille) pour déterminer les masses moléculaires moyennes en nombre M_n des copolymères obtenus. Selon cette technique, on sépare physiquement les macromolécules suivant leurs tailles respectives à l'état gonflé, dans des colonnes remplies d'une phase stationnaire poreuse.

20 On utilise pour la séparation précitée un chromatographe commercialisé sous la dénomination « WATERS » et sous le modèle « 150C ». On utilise un jeu de deux colonnes « WATERS » dont le type est « STYRAGEL HT6E ».

- On a par ailleurs utilisé la technique de résonance magnétique nucléaire du carbone
25 ^{13}C (RMN ^{13}C) pour déterminer des caractéristiques de microstructure relatives aux élastomères obtenus. Le détail de cette caractérisation est explicité ci-après.

Les analyses RMN ^{13}C sont réalisées sur un spectromètre « Bruker AM250 ». La fréquence nominale du carbone 13 est de 62,9 MHz. Pour être quantitatifs, les spectres sont enregistrés sans effet « Overhauser Nucléaire » (NOE). La largeur spectrale est de 240 ppm.
30 L'impulsion d'angle utilisée est une impulsion à 90° dont la durée est de 5 μs . Un découplage à basse puissance et à large bande de proton est utilisé pour éliminer les couplages scalaires

^1H - ^{13}C durant l'acquisition ^{13}C . Le temps de répétition de la séquence est de 4 secondes. Le nombre de transitoires accumulés pour augmenter le rapport signal/bruit est de 8192. Les spectres sont calibrés sur la bande du CDCl_3 à 77 ppm.

5 - On a également utilisé la technique de dosage appelée « proche infrarouge » (NIR), méthode indirecte faisant appel à des élastomères « témoin » dont la microstructure a été mesurée par la technique de RMN ^{13}C . On utilise la relation quantitative (loi de Beer-Lambert) existant entre la répartition des monomères dans un élastomère et la forme du spectre NIR de celui-ci. Cette technique est mise en œuvre en deux étapes :

10

a) Etalonnage :

- On procède à l'acquisition des spectres respectifs des élastomères « témoin ».

- On établit un modèle mathématique associant une microstructure à un spectre donné, ceci à l'aide de la méthode de régression PLS (Partial Least Squares) reposant sur une analyse factorielle des données spectrales. Les deux documents suivants traitent d'une manière approfondie de la théorie et de la mise en œuvre de cette méthode d'analyse de données « multi-variées » :

15

(1) P. GELADI et B. R. KOWALSKI
« Partial Least Squares regression : a tutorial », *Analytica Chimica Acta*, vol. 185, 1-17 (1986).

20

(2) M. TENENHAUS
« La régression PLS – Théorie et pratique »
Paris, Editions Technip (1998).

25

2) Mesure :

- On procède à un enregistrement du spectre de l'échantillon.

- On réalise le calcul de la microstructure.

EXEMPLES :

**Copolymère A couplé selon l'invention à trois blocs IR-SBR-IR,
en comparaison de copolymères SBR B, C, D, E « témoin » couplés.**

5

1) Préparation d'un copolymère A à trois blocs IR-SBR-IR couplé selon l'invention :**- Préparation d'un co-catalyseur inclus dans un système catalytique selon l'invention :**

Dans une bouteille de 0,25 l maintenue sous azote, on introduit 20 ml de cyclohexane,
10 $3,8 \cdot 10^{-3}$ mol d'éthyldiglycolate de baryum (composant B en solution dans le cyclohexane) et
 $13,3 \cdot 10^{-3}$ mol de trioctylaluminium (composant A en solution dans le cyclohexane). Ce
mélange est agité pendant 20 min. à 40° C, et il forme ledit co-catalyseur.

- Préparation de l'initiateur polymère C formé d'un polyisoprène lithié :

Dans une bouteille de 0,25 l maintenue sous azote, on introduit 154 ml de cyclohexane
15 et 44 ml (30 g) d'isoprène. $3 \cdot 10^{-3}$ mol de s-BuLi sont ajoutées et la polymérisation est
conduite à 50° C pendant 45 min. Le polyisoprène lithié de $M_n=10\ 000$ g/mol ainsi obtenu est
conservé sous azote au congélateur à -20° C.

- Copolymérisation à l'aide du système catalytique selon l'invention :

Dans une bouteille « témoin » de 0,25 l maintenue sous azote et dans une autre
20 bouteille identique destinée à la mise en œuvre de l'invention, on introduit du cyclohexane
(154 ml), du butadiène et du styrène, selon les rapports massiques respectifs 1/ 0,113/ 0,102.
On ajoute 0,62 ml dudit co-catalyseur (soit 62,5 μ mol d'équivalent baryum), puis 147 μ mol
dudit polyisoprène lithié. La polymérisation est conduite dans chacune des deux bouteilles à
80° C, et le taux de monomère converti est de 68 % au bout de 155 min. Ce taux est déterminé
25 par pesée d'un extrait séché à 110° C, sous la pression réduite de 200 mmHg.

Dans la bouteille « témoin » contenant le produit de polymérisation, on stoppe celle-ci
avec un excès de méthanol par rapport au lithium. La viscosité inhérente mesurée (viscosité
« initiale ») est de 1,39 dl/g.

- Couplage à l'aide d'un agent de couplage selon l'invention :

Dans l'autre bouteille contenant ce même produit de polymérisation, on injecte une solution de dibutyldiacétate d'étain (59 μmol). Le rapport Sn/Li est donc de 0,40. Après 15 min. de réaction à 80° C, on stoppe la réaction de couplage avec un excès de méthanol par rapport au lithium. La viscosité inhérente « finale » mesurée est de 1,81 dl/g.

Le saut de viscosité, défini comme le rapport de ladite viscosité « finale » sur ladite viscosité « initiale », est ici de 1,30. La viscosité ML du polymère ainsi couplé est de 55.

On soumet le copolymère A à trois blocs IR-SBR-IR ainsi obtenu à un traitement anti-oxydant par addition de 0,35 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol et de 0,10 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine. On récupère ce copolymère par séchage en étuve à 60° C sous courant d'azote.

La masse moléculaire M_n de ce copolymère A, déterminée par la technique SEC, est de 117 000 g/mol. Le taux de polyisoprène libre résiduel estimé par SEC est inférieur à 2%.

La microstructure de ce copolymère A est déterminée par la technique de RMN ^{13}C :

le taux massique de BR 1,4-trans est de 79 %, celui de BR 1,4-cis est de 16 % et celui de BR 1,2 est de 5 % (chacun de ces trois taux se rapporte aux unités butadiène) ;

le taux massique de styrène est de 28 % ;

le taux massique de motifs IR 3,4 est de 8 %, celui des motifs IR 1,4-trans est de 24 % et celui des motifs IR 1,4-cis est de 68 % (ces trois taux se rapportent au bloc polyisoprène).

Enfin, la fraction massique de ce bloc IR dans ce copolymère A est de 8 %.

2) Préparation d'un SBR B "témoin" couplé via le dibutyldiacétate d'étain :

Ce SBR « témoin » B est préparé par une copolymérisation du styrène et du butadiène mise en œuvre selon le § 1) ci-dessus, à ceci près que la copolymérisation est initiée au moyen
5 de n-butyl lithium à titre d'initiateur lithié, à la place du polyisoprène lithié précité (le co-catalyseur utilisé étant le même que précédemment).

Dans une bouteille « témoin » de 0,25 l maintenue sous azote et dans une autre
bouteille identique destinée à la mise en œuvre du couplage, on introduit du cyclohexane (154
ml), du butadiène et du styrène, selon les rapports massiques respectifs 1/ 0,108/ 0,100. On
10 ajoute 1,5 ml dudit co-catalyseur (soit 150 μmol d'équivalent baryum), puis 412 μmol de n-
butyl lithium. La polymérisation est conduite à 80° C dans chacune de ces deux bouteilles, et
le taux de monomère converti est de 59 % au bout de 18 min. Ce taux est déterminé par pesée
d'un extrait séché à 110° C, sous la pression réduite de 200 mmHg.

Dans la bouteille « témoin » contenant le produit de la copolymérisation, on stoppe
15 celle-ci avec un excès de méthanol par rapport au lithium. La viscosité inhérente mesurée
(viscosité « initiale ») est de 1,07 dl/g.

Dans l'autre bouteille contenant ce même produit de polymérisation, on injecte une
solution de dibutyldiacétate d'étain (125 μmol). Le rapport Sn/Li est donc de 0,30. Après 15
min. de réaction à 80° C, on stoppe la réaction de couplage avec un excès de méthanol par
20 rapport au lithium. La viscosité inhérente « finale » mesurée est de 1,60 dl/g.

Le saut de viscosité (viscosité « finale » / viscosité « initiale »), est ici de 1,50.

La viscosité ML du copolymère ainsi couplé est de 51.

Le SBR B obtenu est soumis au traitement anti-oxydant précité et aux mêmes
opérations de séchage qu'au § 1) ci-dessus.

25 La masse moléculaire M_n du copolymère B SBR obtenu, déterminée par la technique
SEC, est de 108 000 g/mol.

La microstructure de ce copolymère « témoin » B est déterminée par la technique de
spectroscopie proche infrarouge (NIR):

le taux massique de BR 1,4-trans est de 85 %, celui de BR 1,4-cis est de 12 % et celui
30 de BR 1,2 est de 3 % (chacun de ces trois taux se rapporte aux unités butadiène).

Le taux massique de styrène est de 30 %.

3) Préparation d'un SBR C "témoin" couplé via le dichlorodibutylétain :

Ce SBR C « témoin » est préparé par une copolymérisation du styrène et du butadiène mise en œuvre selon le § 2) ci-dessus, à ceci près que l'agent de couplage utilisé est le dichlorodibutylétain, i.e. non conforme à la présente invention (le co-catalyseur utilisé étant le même que précédemment).

Dans une bouteille de 0,25 l maintenue sous azote et dans une autre bouteille identique destinée à la mise en œuvre du couplage, on introduit du cyclohexane (154 ml), du butadiène et du styrène, selon les rapports massiques respectifs 1/ 0,108/ 0,100. On ajoute 1 ml dudit co-catalyseur (soit 100 μmol d'équivalent baryum), puis 275 μmol de n-butyl lithium. La polymérisation est conduite à 80° C dans chacune de ces deux bouteilles, et le taux de monomère converti est de 53 % au bout de 15 min. Ce taux est déterminé par pesée d'un extrait séché à 110° C, sous la pression réduite de 200 mmHg.

Dans la bouteille « témoin » contenant le produit de la copolymérisation, on stoppe celle-ci avec un excès de méthanol par rapport au lithium. La viscosité inhérente mesurée (viscosité « initiale ») est de 1,28 dl/g.

Dans l'autre bouteille contenant le même produit de copolymérisation, on injecte une solution de dichlorodibutylétain (200 μmol). Le rapport Sn/Li est donc de 0,73. Après 15 min. de réaction à 80° C, on stoppe la réaction de couplage avec un excès de méthanol par rapport au lithium. La viscosité inhérente mesurée (viscosité « finale ») est de 1,49 dl/g.

Le saut de viscosité (viscosité « finale » / viscosité « initiale »), est seulement de 1,16 (en comparaison du saut de viscosité de 1,50 obtenu au §2) pour le SBR B couplé avec un agent de couplage selon l'invention constitué de dibutyldiacétate d'étain).

Le SBR C obtenu est soumis au traitement anti-oxydant précité et aux mêmes opérations de séchage.

La microstructure de ce SBR C « témoin » est déterminée par la technique de spectroscopie proche infrarouge (NIR) :

le taux massique de BR 1,4-trans est de 85 %, celui de BR 1,4-cis est de 12 % et celui de BR 1,2 est de 3 % (chacun de ces trois taux se rapporte aux unités butadiène).

Le taux massique de styrène est de 30 %.

4) Préparation d'un SBR D "témoin" couplé via le dichlorodiméthylétain :

Ce SBR D « témoin » est préparé par une copolymérisation du styrène et du butadiène mise en œuvre selon le § 2) ci-dessus, à ceci près que l'agent de couplage utilisé est le dichlorodiméthylétain, i.e. non conforme à l'invention (le co-catalyseur utilisé étant le même que précédemment).

Dans une bouteille de 0,25 l maintenue sous azote et dans une autre bouteille identique destinée à la mise en œuvre du couplage, on introduit du cyclohexane (154 ml), du butadiène et du styrène, selon les rapports massiques respectifs 1/ 0,108/ 0,100. On ajoute 1 ml dudit co-catalyseur (soit 100 μmol d'équivalent baryum), puis 275 μmol de n-butyl lithium. La polymérisation est conduite à 80° C dans chacune de ces deux bouteilles, et le taux de monomère converti est de 68 % au bout de 30 min. Ce taux est déterminé par pesée d'un extrait séché à 110° C, sous la pression réduite de 200 mmHg.

Dans la bouteille « témoin » contenant le produit de la copolymérisation, on stoppe celle-ci avec un excès de méthanol par rapport au lithium. La viscosité inhérente mesurée (viscosité « initiale ») est de 1,29 dl/g.

Dans l'autre bouteille contenant le même produit de copolymérisation, on injecte une solution de dichlorodiméthylétain (200 μmol). Le rapport Sn/Li est donc de 0,73. Après 15 min. de réaction à 80° C, on stoppe la réaction de couplage avec un excès de méthanol par rapport au lithium. La viscosité inhérente mesurée (viscosité « finale ») est de 1,44 dl/g.

Le saut de viscosité (viscosité « finale » / viscosité « initiale »), est seulement de 1,12 (en comparaison du saut de viscosité de 1,50 obtenu au §2) pour le SBR B couplé avec un agent de couplage selon l'invention constitué de dibutyldiacétate d'étain).

Le SBR D obtenu est soumis au traitement anti-oxydant précité et aux mêmes opérations de séchage.

La microstructure de ce copolymère D « témoin » est déterminée par la technique de spectroscopie proche infrarouge :

le taux massique de BR 1,4-trans est de 85 %, celui de BR 1,4-cis est de 12 % et celui de BR 1,2 est de 3 % (chacun de ces trois taux se rapporte aux unités butadiène).

Le taux massique de styrène est de 30 %.

5) Préparation d'un SBR E "témoin" couplé via le dichlorodiphénylétain :

Ce SBR E « témoin » est préparé par une copolymérisation du styrène et du butadiène mise en œuvre selon le § 2) ci-dessus, à ceci près que l'agent de couplage utilisé est le dichlorodiphénylétain, i.e. non conforme à l'invention (le co-catalyseur utilisé étant le même que précédemment).

Dans une bouteille « témoin » de 0,25 l maintenue sous azote et dans une autre bouteille identique destinée à la mise en œuvre du couplage, on introduit du cyclohexane (154 ml), du butadiène et du styrène, selon les rapports massiques respectifs 1/ 0,108/ 0,100. On ajoute 1 ml dudit co-catalyseur (soit 100 μmol d'équivalent baryum), puis 275 μmol de n-butyl lithium. La polymérisation est conduite à 80° C dans chacune de ces deux bouteilles, et le taux de monomère converti est de 60 % au bout de 28 min. Ce taux est déterminé par pesée d'un extrait séché à 110° C, sous la pression réduite de 200 mmHg.

Dans la bouteille « témoin » contenant le produit de la copolymérisation, on stoppe celle-ci avec un excès de méthanol par rapport au lithium. La viscosité inhérente mesurée (viscosité « initiale ») est de 1,33 dl/g.

Dans l'autre bouteille contenant le même produit de copolymérisation, on injecte une solution de dichlorodiphénylétain (200 μmol). Le rapport Sn/Li est donc de 0,73. Après 15 min. de réaction à 80° C, on stoppe la réaction de couplage avec un excès de méthanol par rapport au lithium. La viscosité inhérente mesurée (viscosité « finale ») est de 1,50 dl/g.

Le saut de viscosité (viscosité « finale » / viscosité « initiale »), est ici de 1,13 (en comparaison du saut de viscosité de 1,50 obtenu au §2) pour le SBR B couplé avec un agent de couplage selon l'invention constitué de dibutyldiacétate d'étain).

Le SBR E obtenu est soumis au traitement anti-oxydant précité et aux mêmes opérations de séchage.

La microstructure de ce copolymère E « témoin » est déterminée par la technique de spectroscopie proche infrarouge :

le taux massique de BR 1,4-trans est de 85 %, celui de BR 1,4-cis est de 12 % et celui de BR 1,2 est de 3 % (chacun de ces trois taux se rapporte aux unités butadiène).

Le taux massique de styrène est de 30 %.

REVENDICATIONS

1) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé qui est utilisable dans une composition de caoutchouc réticulable au soufre comprenant du noir de carbone et d'hystérèse réduite à l'état réticulé, l'un au moins desdits blocs étant constitué d'un polyisoprène et au moins un autre bloc étant constitué d'un élastomère diénique autre qu'un polyisoprène dont le taux molaire d'unités issues d'un ou de diènes conjugués est supérieur à 15 %, caractérisé en ce que ledit procédé comprend :

(i) la copolymérisation d'un ou plusieurs monomères comprenant au moins un diène conjugué autre que l'isoprène à l'aide d'un système catalytique comprenant un solvant hydrocarboné, un composé A d'un métal du groupe IIIA, un composé B d'un métal alcalino-terreux et un initiateur polymère C comportant une liaison C-Li qui est constitué d'un polyisoprène non fonctionnalisé monolithié destiné à former ledit bloc polyisoprène, et

(ii) l'ajout au produit de ladite copolymérisation d'un agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage comprenant un groupe acétoxy de formule $R_n-Sn-(O-CO-R')_{4-n}$, où n est un entier naturel allant de 0 à 4 et où R et R' sont chacun des groupes alkyle, cycloalkyle, aryle ou aralkyle qui sont identiques ou différents, pour que ledit bloc constitué d'un élastomère diénique autre qu'un polyisoprène soit fonctionnalisé, couplé ou étoilé.

2) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit ou chaque bloc constitué d'un élastomère diénique autre qu'un polyisoprène présente une teneur en enchaînements 1,4-trans égale ou supérieure à 70 %.

3) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le(s)dit(s) bloc(s) polyisoprène présente(nt) une masse moléculaire moyenne en nombre M_{n1} comprise entre 2 500 et 20 000 g/mol, le(s)dit(s) bloc(s) constitué(s) dudit élastomère diénique présentant une masse moléculaire moyenne en nombre M_{n2} comprise entre 65 000 et 350 000 g/mol.

4) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend l'ajout dudit agent de fonctionnalisation qui répond à la formule $R_3-Sn-(O-CO-R')$ avec $n = 3$, pour l'obtention d'un copolymère linéaire à deux blocs.

5

5) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs couplé selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend l'ajout dudit agent de couplage qui répond à la formule $R_2-Sn-(O-CO-R')_2$ avec $n = 2$, pour l'obtention d'un copolymère linéaire à trois blocs dont les deux blocs d'extrémité sont chacun constitués d'un polyisoprène.

10

6) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs couplé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit agent de couplage est le dibutyldiacétate d'étain.

7) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs étoilé selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend l'ajout dudit agent d'étoilage qui répond à la formule $Sn-(O-CO-R')_4$ ou $R-Sn-(O-CO-R')_3$ avec $n = 0$ ou 1 , respectivement pour l'obtention d'un copolymère ramifié à quatre ou trois branches, chaque branche comportant deux blocs parmi lesquels le bloc d'extrémité est constitué d'un polyisoprène.

8) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ajout dudit agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage est réalisé de telle manière que le rapport molaire Sn / Li soit compris entre 0,2 et 1.

9) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport desdites masses moléculaires moyennes en nombre M_{n1} / M_{n2} est compris entre 5 et 20 %.

10) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ledit système catalytique comprend

un co-catalyseur, résultant du produit de réaction dans ledit solvant hydrocarboné dudit composé A et dudit composé B, et ledit initiateur polymère C.

11) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend :

- dans une première étape, la préparation dudit co-catalyseur en faisant réagir l'un avec l'autre lesdits composés métalliques A et B dans ledit solvant hydrocarboné, puis

- dans une seconde étape, la mise en contact dudit co-catalyseur avec le milieu de polymérisation comprenant ledit ou lesdits monomères à copolymériser en solution dans un solvant de polymérisation, à l'exclusion dudit initiateur polymère C, puis

- dans une troisième étape, la réaction du mélange obtenu à ladite seconde étape par l'intermédiaire dudit initiateur polymère C, puis

- dans une quatrième étape, l'ajout dudit agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage au produit de la copolymérisation,

et en ce qu'il comprend le stoppage ultérieur de la réaction de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage pour obtenir ledit copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé.

12) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend :

- dans une première étape, la préparation dudit co-catalyseur en faisant réagir l'un avec l'autre lesdits composés métalliques A et B dans ledit solvant hydrocarboné, puis

- dans une seconde étape, l'ajout dudit initiateur polymère C au co-catalyseur obtenu à la première étape, puis

- dans une troisième étape, l'ajout du système catalytique ainsi obtenu au milieu de polymérisation comprenant ledit ou lesdits monomères à copolymériser en solution dans un solvant de polymérisation, puis

- dans une quatrième étape, l'ajout dudit agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage au produit de la copolymérisation,

et en ce qu'il comprend le stoppage ultérieur de la réaction de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage pour obtenir ledit copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé.

13) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend :

- dans une première étape, un pré-mélange desdits composés A et C dans ledit solvant hydrocarboné, puis

5 - dans une seconde étape, l'ajout de ce pré-mélange au milieu de polymérisation comprenant ledit ou lesdits monomères à copolymériser en solution dans un solvant de polymérisation, puis

- dans une troisième étape, l'ajout dudit composé B au mélange obtenu à ladite seconde étape, puis

10 - dans une quatrième étape, l'ajout dudit agent de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage au produit de la copolymérisation,

et en ce qu'il comprend le stoppage ultérieur de la réaction de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage pour obtenir ledit copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé.

15 14) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit composé A est un trialkyl-aluminium dont le nombre d'atomes de carbone varie de 1 à 12, tel que le trioctyl-aluminium.

20 15) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit composé B est un alcoolate de baryum, de strontium ou de calcium, tel que l'éthyl diglycolate ou le nonylphénoxyde de baryum.

25 16) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que ladite première étape comprend la réalisation d'un pré-mélange desdits composés A et B dans ledit solvant hydrocarboné de telle manière que le rapport molaire A/B soit compris entre 0,5 et 5, puis le chauffage dudit pré-mélange à une température comprise entre 20° C et 120° C.

17) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit solvant hydrocarboné comprend du toluène et/ou du cyclohexane.

5 18) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire (composé C / composé B) est compris entre 0,2 et 4.

10 19) Procédé de préparation d'un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit élastomère diénique constituant ledit ou chaque bloc autre qu'un polyisoprène est un copolymère du butadiène et d'un vinylaromatique, tel que le styrène.

15 20) Copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé qui est utilisable dans une composition de caoutchouc réticulable au soufre comprenant du noir de carbone à titre de charge renforçante et d'hystérèse réduite à l'état réticulé, l'un au moins desdits blocs étant constitué d'un polyisoprène et au moins un autre bloc étant constitué d'un élastomère diénique autre qu'un polyisoprène dont le taux molaire d'unités issues d'un ou de diènes conjugués est supérieur à 15 %, caractérisé en ce que ledit bloc constitué d'un élastomère diénique autre
20 qu'un polyisoprène est fonctionnalisé, couplé ou étoilé au moyen d'un agent comprenant un groupe acétoxy de formule $R_n-Sn-(O-CO-R')_{4-n}$, où n est un entier naturel allant de 0 à 4 et où R et R' sont chacun des groupes alkyle, cycloalkyle, aryle ou aralkyle qui sont identiques ou différents.

25 21) Copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon la revendication 20, caractérisé en ce que ledit ou chaque bloc constitué d'un élastomère diénique autre qu'un polyisoprène présente une teneur en enchaînements 1,4-trans égale ou supérieure à 70 %.

30 22) Copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que le(s)dit(s) bloc(s) polyisoprène présente(nt) une masse moléculaire moyenne en nombre M_{n1} comprise entre 2 500 et 20 000 g/mol et en ce que le(s)dit(s) bloc(s)

constitué(s) dudit élastomère diénique présente(nt) une masse moléculaire moyenne en nombre M_{n2} comprise entre 65 000 et 350 000 g/mol.

23) Copolymère à blocs fonctionnalisé selon une des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que ledit agent de fonctionnalisation répond à la formule $R_3-Sn-(O-CO-R')$, de sorte que ledit copolymère soit linéaire à deux blocs.

24) Copolymère à blocs couplé selon une des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que ledit agent de couplage répond à la formule $R_2-Sn-(O-CO-R')_2$, de sorte que ledit copolymère soit linéaire à trois blocs, les deux blocs d'extrémité étant chacun constitués d'un polyisoprène.

25) Copolymère à blocs couplé selon la revendication 24, caractérisé en ce que ledit agent de couplage est le dibutyldiacétate d'étain.

15

26) Copolymère à blocs étoilé selon une des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que ledit agent d'étoilage répond à la formule $Sn-(O-CO-R')_4$ ou $R_1-Sn-(O-CO-R')_3$, respectivement pour l'obtention d'un copolymère ramifié à quatre ou trois branches, chaque branche comportant deux blocs parmi lesquels le bloc d'extrémité est constitué d'un polyisoprène.

20

27) Copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon une des revendications 20 à 26, caractérisé en ce que le rapport desdites masses moléculaires moyennes en nombre M_{n1} / M_{n2} est compris entre 5 et 20 %.

25

28) Copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon une des revendications 20 à 27, caractérisé en ce que ledit élastomère diénique constituant ledit ou chaque bloc autre qu'un polyisoprène est un copolymère du butadiène et d'un vinylaromatique, tel que le styrène.

30

29) Copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon une des revendications 20 à 28, caractérisé en ce que ledit ou chaque bloc polyisoprène présente un taux d'enchaînements vinyliques 3,4 et 1,2 qui est sensiblement compris entre 1 et 20 %.

5 30) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée, présentant une hystérèse réduite à l'état réticulé et utilisable pour constituer une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique, ladite composition comprenant une charge renforçante constituée en tout ou partie de noir de carbone, caractérisée en ce qu'elle comprend un copolymère à blocs fonctionnalisé, couplé ou étoilé selon une des revendications 20 à 29.

10

31) Composition de caoutchouc selon la revendication 30, caractérisée en ce qu'elle comprend ledit copolymère à blocs selon une quantité supérieure à 50 pce et allant jusqu'à 100 pce (pce : parties en poids pour cent parties d'élastomère(s)).

15

32) Composition de caoutchouc selon la revendication 31, caractérisée en ce qu'elle comprend ledit copolymère à blocs selon une quantité de 100 pce.

33) Composition de caoutchouc selon une des revendications 30 à 32, caractérisée en ce que ladite charge renforçante comprend du noir de carbone à titre majoritaire.

20

34) Composition de caoutchouc selon une des revendications 30 à 33, caractérisée en ce que ladite charge renforçante comprend du noir de carbone selon une quantité supérieure à 40 pce (pce : parties en poids pour cent parties d'élastomère(s)).

25

35) Bande de roulement d'enveloppe de pneumatique utilisable pour réduire la résistance au roulement d'une enveloppe de pneumatique l'incorporant, caractérisée en ce qu'elle comprend une composition de caoutchouc selon une des revendications 30 à 34.

36) Enveloppe de pneumatique présentant une résistance au roulement réduite, 30 caractérisée en ce qu'elle comporte une bande de roulement selon la revendication 35.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F297/02 C08F297/04 C08L53/00 C08L53/02 B60C1/00 C08F8/00				
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 C08C				
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, WPI Data, PAJ				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	EP 1 018 521 A (MICHELIN RECH TECH ;MICHELIN SOC TECHNOLOGIE (FR)) 12 July 2000 (2000-07-12) * page 4, ligne 53 ; abrégé ; page 6, ligne 37-42, 16-20 ; page 3, ligne 5-43 ; page 4, ligne 6-47 * page 5, line 14 - page 6, line 34; claims 1-19 -----	1-5, 7-10, 20-24, 26-35		
Y	EP 0 709 235 A (BRIDGESTONE CORP) 1 May 1996 (1996-05-01) * page 2, ligne 46-50 ; page 3, ligne 31-32, 38-39, 5-10, 15-19 ; page 4, ligne 2-3 ; page 8, ligne 45-46 ; exemples * ----- -/--	1-5, 7-10, 20-24, 26-35		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *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) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width:50%; border:none;"> *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 *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 *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. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *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) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*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 *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 *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. *&* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *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) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*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 *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 *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. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search <p align="center">10 August 2004</p>		Date of mailing of the international search report <p align="center">17/08/2004</p>		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <p align="center">Hammond, A</p>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004722

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 333 298 A (TAIWAN SYNTHETIC RUBBER CORP) 21 July 1999 (1999-07-21) * abrégé * page 10, lines 12,13; claims 1-6 -----	1-36
A	GB 1 516 861 A (MICHELIN & CIE) 5 July 1978 (1978-07-05) * page 4, ligne 20-31, particulièrement "butadiene, isoprene" et "copolymers which possess different...sequences" ; page 2, ligne 3-15 * page 2, line 24 - page 4, line 1; claims 1-21; examples 2-13 -----	1-36
P,A	WO 03/037946 A (MICHELIN RECH TECH ;MICHELIN SOC TECH (FR); LESAGE PIERRE (FR); RO) 8 May 2003 (2003-05-08) * revendications 1-24 ; abrégé ; page 8, ligne 20-26 ; page 1, ligne 16-19 * -----	1-36
A	EP 0 856 522 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL ;CHINA PETROCHEMICAL CORP (CN)) 5 August 1998 (1998-08-05) claims 1-28 -----	1-36
A	US 6 271 317 B1 (MATRANA BARRY ALLEN ET AL) 7 August 2001 (2001-08-07) * claims 1-2 ; colonne 4, ligne 18-20 ; colonne 6, ligne 35-40 ; colonne 8, ligne 17-30 * column 2, line 54 - column 8, line 16 -----	1-36
A	GB 1 525 381 A (MICHELIN & CIE) 20 September 1978 (1978-09-20) * page 2, ligne 22-29, 45-49 * page 1, lines 40,41; claims 1,2,11-15 -----	1-36
A	US 5 134 199 A (HATTORI YASUO ET AL) 28 July 1992 (1992-07-28) * colonne 3, ligne 65 - colonne 4, ligne 13 ; colonne 4, ligne 30-34, 58-62 ; colonne 5, ligne 9-40,46 ; colonne 6, ligne 26-50 ; exemples * column 8, line 57 - column 9, line 2 -----	1-36
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 388 (C-630), 28 August 1989 (1989-08-28) & JP 01 135847 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD;OTHERS: 01), 29 May 1989 (1989-05-29) abstract -----	1-36

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004722

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1018521	A	12-07-2000	BR 0000015 A	08-08-2000
			CA 2294580 A1	06-07-2000
			EP 1018521 A1	12-07-2000
			JP 2000204121 A	25-07-2000
			US 2003212223 A1	13-11-2003
			US 2003195309 A1	16-10-2003
			US 6624267 B1	23-09-2003
EP 0709235	A	01-05-1996	DE 69501999 D1	14-05-1998
			DE 69501999 T2	10-09-1998
			EP 0709235 A1	01-05-1996
			JP 9143307 A	03-06-1997
			US 5916957 A	29-06-1999
GB 2333298	A	21-07-1999	DE 19803039 A1	08-07-1999
			FR 2772386 A1	18-06-1999
			JP 3212277 B2	25-09-2001
			JP 11181154 A	06-07-1999
			US 6133376 A	17-10-2000
GB 1516861	A	05-07-1978	FR 2273822 A1	02-01-1976
			AR 213389 A1	31-01-1979
			AT 351758 B	10-08-1979
			AT 341212 B	25-01-1978
			AT 428975 A	15-05-1977
			AU 8184575 A	09-12-1976
			BE 829806 A1	03-12-1975
			BE 882565 A7	31-07-1980
			BR 7503483 A	25-05-1976
			CA 1061314 A1	28-08-1979
			CH 603706 A5	31-08-1978
			DE 2524849 A1	11-12-1975
			DE 2560562 C2	06-11-1986
			DE 2704763 A1	18-08-1977
			EG 12270 A	31-12-1979
			ES 438160 A1	01-05-1977
			FI 751645 A ,B,	06-12-1975
			FR 2340958 A2	09-09-1977
			GB 1525381 A	20-09-1978
			IE 41546 B1	30-01-1980
			IT 1041376 B	10-01-1980
			JP 902669 C	30-03-1978
			JP 51023589 A	25-02-1976
			JP 52030543 B	09-08-1977
			LU 72633 A1	17-03-1976
			LU 76740 A1	19-08-1977
			MX 153646 A	16-12-1986
			NL 7506686 A ,B	09-12-1975
			NL 7701476 A ,B,	16-08-1977
			NO 751968 A ,B,	08-12-1975
			RO 70318 A1	09-09-1982
			SE 407068 B	12-03-1979
			SE 7506393 A	08-12-1975
US 4092268 A	30-05-1978			
US 4080492 A	21-03-1978			
ZA 7503634 A	26-05-1976			
WO 03037946	A	08-05-2003	WO 03037946 A2	08-05-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004722

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0856522	A	05-08-1998	CN 1148053 A	23-04-1997
			DE 69625612 D1	06-02-2003
			DE 69625612 T2	13-11-2003
			EP 0856522 A1	05-08-1998
			JP 11513715 T	24-11-1999
			TW 401425 B	11-08-2000
			US 6150487 A	21-11-2000
			WO 9714722 A1	24-04-1997
US 6271317	B1	07-08-2001	US 6043321 A	28-03-2000
			FR 2759703 A1	21-08-1998
			GB 2322133 A	19-08-1998
GB 1525381	A	20-09-1978	FR 2273822 A1	02-01-1976
			FR 2340958 A2	09-09-1977
			AR 213389 A1	31-01-1979
			AT 351758 B	10-08-1979
			AT 341212 B	25-01-1978
			AT 428975 A	15-05-1977
			AU 8184575 A	09-12-1976
			BE 829806 A1	03-12-1975
			BE 882565 A7	31-07-1980
			BR 7503483 A	25-05-1976
			CA 1061314 A1	28-08-1979
			CH 603706 A5	31-08-1978
			DE 2524849 A1	11-12-1975
			DE 2560562 C2	06-11-1986
			DE 2704763 A1	18-08-1977
			EG 12270 A	31-12-1979
			ES 438160 A1	01-05-1977
			FI 751645 A ,B,	06-12-1975
			GB 1516861 A	05-07-1978
			IE 41546 B1	30-01-1980
			IT 1041376 B	10-01-1980
			JP 902669 C	30-03-1978
			JP 51023589 A	25-02-1976
			JP 52030543 B	09-08-1977
			LU 72633 A1	17-03-1976
			LU 76740 A1	19-08-1977
			MX 153646 A	16-12-1986
			NL 7506686 A ,B	09-12-1975
			NL 7701476 A ,B,	16-08-1977
			NO 751968 A ,B,	08-12-1975
			RO 70318 A1	09-09-1982
			SE 407068 B	12-03-1979
			SE 7506393 A	08-12-1975
			US 4092268 A	30-05-1978
			US 4080492 A	21-03-1978
			ZA 7503634 A	26-05-1976
			AT 89377 A	15-01-1979
			AU 516472 B2	04-06-1981
			AU 2223877 A	17-08-1978
			BR 7700888 A	18-10-1977
			CA 1093745 A1	13-01-1981
			ES 455730 A2	16-01-1978
			IT 1118065 B	24-02-1986
			JP 1143604 C	26-04-1983
			JP 52098077 A	17-08-1977

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004722

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1525381	A		JP 57034843 B	26-07-1982
			US 4129705 A	12-12-1978
			ZA 7700819 A	28-12-1977
US 5134199	A	28-07-1992	JP 1190742 A	31-07-1989
			JP 2057369 C	23-05-1996
			JP 7084506 B	13-09-1995
			JP 1221407 A	04-09-1989
			JP 2069770 C	10-07-1996
			JP 7094515 B	11-10-1995
			JP 1229015 A	12-09-1989
			JP 2069772 C	10-07-1996
			JP 7094516 B	11-10-1995
			JP 1229016 A	12-09-1989
			JP 2069773 C	10-07-1996
			JP 7094517 B	11-10-1995
			JP 1297415 A	30-11-1989
			JP 1139608 A	01-06-1989
			DE 3853340 D1	20-04-1995
			DE 3853340 T2	28-03-1996
			EP 0318052 A2	31-05-1989
ES 2068821 T3	01-05-1995			
HK 1000667 A1	17-04-1998			
KR 9205531 B1	06-07-1992			
JP 01135847	A	29-05-1989	JP 8002996 B	17-01-1996
			US 5017636 A	21-05-1991

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/EP2004/004722

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08F297/02 C08F297/04 C08L53/00 C08L53/02 B60C1/00 C08F8/00				
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) CIB 7 C08F C08L B60C C08C				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
Y	EP 1 018 521 A (MICHELIN RECH TECH ;MICHELIN SOC TECHNOLOGIE (FR)) 12 juillet 2000 (2000-07-12) * page 4, ligne 53 ; abrégé ; page 6, ligne 37-42, 16-20 ; page 3, ligne 5-43 ; page 4, ligne 6-47 * page 5, ligne 14 - page 6, ligne 34; revendications 1-19	1-5, 7-10, 20-24, 26-35		
Y	EP 0 709 235 A (BRIDGESTONE CORP) 1 mai 1996 (1996-05-01) * page 2, ligne 46-50 ; page 3, ligne 31-32, 38-39, 5-10, 15-19 ; page 4, ligne 2-3 ; page 8, ligne 45-46 ; exemples * ----- -/--	1-5, 7-10, 20-24, 26-35		
<input checked="" 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				
° Catégories spéciales de documents cités:				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *A* document définissant l'état général de la technique, non 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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *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 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 </td> </tr> </table>			*A* document définissant l'état général de la technique, non 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 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
A document définissant l'état général de la technique, non 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 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 internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
10 août 2004		17/08/2004		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé		
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Hammond, A		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Commande Internationale No
PCT/EP2004/004722

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 2 333 298 A (TAIWAN SYNTHETIC RUBBER CORP) 21 juillet 1999 (1999-07-21) * abrégé * page 10, ligne 12,13; revendications 1-6 -----	1-36
A	GB 1 516 861 A (MICHELIN & CIE) 5 juillet 1978 (1978-07-05) * page 4, ligne 20-31, particulièrement "butadiene, isoprene" et "copolymers which possess different...sequences" ; page 2, ligne 3-15 * page 2, ligne 24 - page 4, ligne 1; revendications 1-21; exemples 2-13 -----	1-36
P,A	WO 03/037946 A (MICHELIN RECH TECH ;MICHELIN SOC TECH (FR); LESAGE PIERRE (FR); RO) 8 mai 2003 (2003-05-08) * revendications 1-24 ; abrégé ; page 8, ligne 20-26 ; page 1, ligne 16-19 * -----	1-36
A	EP 0 856 522 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL ;CHINA PETROCHEMICAL CORP (CN)) 5 août 1998 (1998-08-05) revendications 1-28 -----	1-36
A	US 6 271 317 B1 (MATRANA BARRY ALLEN ET AL) 7 août 2001 (2001-08-07) * claims 1-2 ; colonne 4, ligne 18-20 ; colonne 6, ligne 35-40 ; colonne 8, ligne 17-30 * colonne 2, ligne 54 - colonne 8, ligne 16 -----	1-36
A	GB 1 525 381 A (MICHELIN & CIE) 20 septembre 1978 (1978-09-20) * page 2, ligne 22-29, 45-49 * page 1, ligne 40,41; revendications 1,2,11-15 -----	1-36
A	US 5 134 199 A (HATTORI YASUO ET AL) 28 juillet 1992 (1992-07-28) * colonne 3, ligne 65 - colonne 4, ligne 13 ; colonne 4, ligne 30-34, 58-62 ; colonne 5, ligne 9-40,46 ; colonne 6, ligne 26-50 ; exemples * colonne 8, ligne 57 - colonne 9, ligne 2 -----	1-36
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 388 (C-630), 28 août 1989 (1989-08-28) & JP 01 135847 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD;OTHERS: 01), 29 mai 1989 (1989-05-29) abrégé -----	1-36

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête internationale No

PCT/EP2004/004722

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1018521	A	12-07-2000	BR 0000015 A	08-08-2000
			CA 2294580 A1	06-07-2000
			EP 1018521 A1	12-07-2000
			JP 2000204121 A	25-07-2000
			US 2003212223 A1	13-11-2003
			US 2003195309 A1	16-10-2003
			US 6624267 B1	23-09-2003

EP 0709235	A	01-05-1996	DE 69501999 D1	14-05-1998
			DE 69501999 T2	10-09-1998
			EP 0709235 A1	01-05-1996
			JP 9143307 A	03-06-1997
			US 5916957 A	29-06-1999

GB 2333298	A	21-07-1999	DE 19803039 A1	08-07-1999
			FR 2772386 A1	18-06-1999
			JP 3212277 B2	25-09-2001
			JP 11181154 A	06-07-1999
			US 6133376 A	17-10-2000

GB 1516861	A	05-07-1978	FR 2273822 A1	02-01-1976
			AR 213389 A1	31-01-1979
			AT 351758 B	10-08-1979
			AT 341212 B	25-01-1978
			AT 428975 A	15-05-1977
			AU 8184575 A	09-12-1976
			BE 829806 A1	03-12-1975
			BE 882565 A7	31-07-1980
			BR 7503483 A	25-05-1976
			CA 1061314 A1	28-08-1979
			CH 603706 A5	31-08-1978
			DE 2524849 A1	11-12-1975
			DE 2560562 C2	06-11-1986
			DE 2704763 A1	18-08-1977
			EG 12270 A	31-12-1979
			ES 438160 A1	01-05-1977
			FI 751645 A ,B,	06-12-1975
			FR 2340958 A2	09-09-1977
			GB 1525381 A	20-09-1978
			IE 41546 B1	30-01-1980
			IT 1041376 B	10-01-1980
			JP 902669 C	30-03-1978
			JP 51023589 A	25-02-1976
			JP 52030543 B	09-08-1977
			LU 72633 A1	17-03-1976
			LU 76740 A1	19-08-1977
			MX 153646 A	16-12-1986
			NL 7506686 A ,B	09-12-1975
			NL 7701476 A ,B,	16-08-1977
			NO 751968 A ,B,	08-12-1975
			RO 70318 A1	09-09-1982
			SE 407068 B	12-03-1979
			SE 7506393 A	08-12-1975
			US 4092268 A	30-05-1978
US 4080492 A	21-03-1978			
ZA 7503634 A	26-05-1976			

WO 03037946	A	08-05-2003	WO 03037946 A2	08-05-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête Internationale No

PCT/EP2004/004722

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0856522	A	05-08-1998	CN 1148053 A	23-04-1997
			DE 69625612 D1	06-02-2003
			DE 69625612 T2	13-11-2003
			EP 0856522 A1	05-08-1998
			JP 11513715 T	24-11-1999
			TW 401425 B	11-08-2000
			US 6150487 A	21-11-2000
			WO 9714722 A1	24-04-1997
US 6271317	B1	07-08-2001	US 6043321 A	28-03-2000
			FR 2759703 A1	21-08-1998
			GB 2322133 A	19-08-1998
GB 1525381	A	20-09-1978	FR 2273822 A1	02-01-1976
			FR 2340958 A2	09-09-1977
			AR 213389 A1	31-01-1979
			AT 351758 B	10-08-1979
			AT 341212 B	25-01-1978
			AT 428975 A	15-05-1977
			AU 8184575 A	09-12-1976
			BE 829806 A1	03-12-1975
			BE 882565 A7	31-07-1980
			BR 7503483 A	25-05-1976
			CA 1061314 A1	28-08-1979
			CH 603706 A5	31-08-1978
			DE 2524849 A1	11-12-1975
			DE 2560562 C2	06-11-1986
			DE 2704763 A1	18-08-1977
			EG 12270 A	31-12-1979
			ES 438160 A1	01-05-1977
			FI 751645 A ,B,	06-12-1975
			GB 1516861 A	05-07-1978
			IE 41546 B1	30-01-1980
			IT 1041376 B	10-01-1980
			JP 902669 C	30-03-1978
			JP 51023589 A	25-02-1976
			JP 52030543 B	09-08-1977
			LU 72633 A1	17-03-1976
			LU 76740 A1	19-08-1977
			MX 153646 A	16-12-1986
			NL 7506686 A ,B	09-12-1975
			NL 7701476 A ,B,	16-08-1977
			NO 751968 A ,B,	08-12-1975
			RO 70318 A1	09-09-1982
			SE 407068 B	12-03-1979
			SE 7506393 A	08-12-1975
			US 4092268 A	30-05-1978
			US 4080492 A	21-03-1978
			ZA 7503634 A	26-05-1976
			AT 89377 A	15-01-1979
			AU 516472 B2	04-06-1981
			AU 2223877 A	17-08-1978
			BR 7700888 A	18-10-1977
			CA 1093745 A1	13-01-1981
ES 455730 A2	16-01-1978			
IT 1118065 B	24-02-1986			
JP 1143604 C	26-04-1983			
JP 52098077 A	17-08-1977			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/EP2004/004722

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1525381	A		JP 57034843 B	26-07-1982
			US 4129705 A	12-12-1978
			ZA 7700819 A	28-12-1977
US 5134199	A	28-07-1992	JP 1190742 A	31-07-1989
			JP 2057369 C	23-05-1996
			JP 7084506 B	13-09-1995
			JP 1221407 A	04-09-1989
			JP 2069770 C	10-07-1996
			JP 7094515 B	11-10-1995
			JP 1229015 A	12-09-1989
			JP 2069772 C	10-07-1996
			JP 7094516 B	11-10-1995
			JP 1229016 A	12-09-1989
			JP 2069773 C	10-07-1996
			JP 7094517 B	11-10-1995
			JP 1297415 A	30-11-1989
			JP 1139608 A	01-06-1989
			DE 3853340 D1	20-04-1995
			DE 3853340 T2	28-03-1996
			EP 0318052 A2	31-05-1989
ES 2068821 T3	01-05-1995			
HK 1000667 A1	17-04-1998			
KR 9205531 B1	06-07-1992			
JP 01135847	A	29-05-1989	JP 8002996 B	17-01-1996
			US 5017636 A	21-05-1991