

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication : 2 759 703

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

⑳ N° d'enregistrement national : 98 01848

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : C 08 F 297/02, C 08 F 4/48, B 60 C 1/00 // (C 08 F  
297/02, 236:06, 236:08)

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 16.02.98.

③① Priorité : 14.02.97 US 00037929.

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 21.08.98 Bulletin 98/34.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : THE GOODYEAR TIRE & RUBBER  
COMPANY — US.

⑦② Inventeur(s) : HALASA ADEL FARHAN, FUTAMURA  
SHINGO, HSU WEN LIANG et MATRANA BARRY  
ALLEN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ POLYMERE CAOUTCHOUTEUX A COUPLAGE ASYMETRIQUE PAR L'ETAIN.

⑤⑦ La présente invention est relative à un polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain, particulièrement intéressant pour une utilisation dans la fabrication de composés pour bande de roulement de bandage de roue, ce polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain étant caractérisé en ce qu'il comprend un atome d'étain comportant au moins trois ramifications polydiéniques liées de manière covalente à celui-ci, au moins l'une de ces ramifications polydiéniques ayant un poids moléculaire de moins de 40 000, au moins l'une de ces ramifications polydiéniques ayant un poids moléculaire d'au moins 80 000, et le rapport du poids moléculaire moyen en poids au poids moléculaire moyen en nombre du polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain, étant de 2 à 2,5.

FR 2 759 703 - A1



5

10           On sait que les polymères couplés à l'étain  
procurent des propriétés souhaitables telles qu'une  
usure de bande de roulement améliorée et une  
résistance au roulement réduite, lorsqu'ils sont  
employés dans des caoutchoucs pour bande de roulement  
15 de bandage de roue. De tels polymères caoutchouteux  
couplés à l'étain sont fabriqués de manière  
caractéristique en couplant le polymère caoutchouteux  
avec un agent de couplage à base d'étain, à la fin ou  
presque de la polymérisation mise en oeuvre pour  
20 synthétiser le polymère caoutchouteux. Dans le  
procédé de couplage, les extrémités actives des  
chaînes de polymère réagissent avec l'agent de  
couplage à base d'étain de façon à coupler le  
polymère. Jusqu'à quatre extrémités de chaîne  
25 actives, peuvent par exemple réagir avec des  
tétrahalogénures d'étain tels que le tétrachlorure  
d'étain de façon à coupler ensemble les chaînes de  
polymère.

          L'efficacité de couplage de l'agent de couplage  
30 à base d'étain dépend de nombreux facteurs tels que  
la quantité d'extrémités de chaîne actives  
disponibles pour le couplage, et de la quantité ainsi  
que du type du modificateur polaire, s'il y en a,  
utilisé dans la polymérisation. Les agents de  
35 couplage à base d'étain ne sont en général par

exemple pas aussi efficaces en présence de modificateurs polaires. Le degré de couplage obtenu dépend également fortement, bien entendu, de la quantité d'agent de couplage à base d'étain employé.

5           Chaque molécule de tétrahalogénure d'étain est capable de réagir avec jusqu'à quatre extrémités de chaîne de polymère actives. Toutefois, puisqu'il est difficile d'obtenir une stoechiométrie parfaite, une partie des molécules d'halogénure d'étain réagissent  
10 fréquemment avec moins de quatre extrémités de chaîne de polymère actives. Par exemple, si l'on emploie plus d'une quantité stoechiométrique de l'agent de couplage de type halogénure d'étain, il y aura alors une quantité insuffisante d'extrémités de chaîne de  
15 polymère actives pour réagir totalement avec les molécules d'halogénure d'étain sur la base de quatre pour une. Par ailleurs, si l'on ajoute moins d'une quantité stoechiométrique de l'agent de couplage de type halogénure d'étain, il y aura alors un excès  
20 d'extrémités de chaîne de polymère actives, et une partie des extrémités de chaîne actives ne seront pas couplées.

          Un couplage classique par l'étain résulte en la formation d'un polymère couplé à peu près symétrique.  
25 En d'autres termes, tous les bras polymères présents sur le polymère couplé ont à peu près la même longueur de chaîne. Tous les bras polymères dans de tels polymères classiques couplés par l'étain, ont en conséquence à peu près le même poids moléculaire.  
30 Ceci résulte en ce que de tels polymères classiques couplés par l'étain ont une relativement faible polydispersité. Les polymères classiques couplés par l'étain ont par exemple habituellement un rapport du poids moléculaire moyen en poids au poids moléculaire  
35 moyen en nombre, d'environ 1,01 à environ 1,1.

La présente invention est basée sur la découverte inattendue du fait que l'on peut conférer des propriétés améliorées aux caoutchoucs pour bandage de roue, tel qu'un relativement faible hystérésis, en couplant le caoutchouc de manière asymétrique. Ces polymères à couplage asymétrique peuvent être par exemple employés pour fabriquer des bandages de roue ayant une résistance au roulement nettement améliorée sans sacrifier d'autres propriétés des bandages de roue. Ces propriétés améliorées sont en partie dues à une interaction et une compatibilité meilleures avec le noir de carbone. Le couplage asymétrique par l'étain donne normalement lieu à l'amélioration des caractéristiques d'écoulement à froid du polymère caoutchouteux. Le couplage par l'étain donne en général également lieu à une aptitude à la mise en oeuvre relativement bonne ainsi qu'à d'autres propriétés avantageuses.

Les copolymères caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain de la présente invention, comprennent un atome d'étain comportant des ramifications (désignées "bras" dans la suite) polydiéniques liées de manière covalente à celui-ci. Au moins l'un des bras polydiénique liés à l'atome d'étain consistera en un bras de faible poids moléculaire en nombre, ayant un poids moléculaire moyen en nombre inférieur à environ 40 000. Il est également crucial que le polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain, comprennent au moins un bras polydiénique de poids moléculaire élevé, lié à l'atome d'étain. Ce bras à poids moléculaire élevé, aura un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins 80 000. Le rapport du poids moléculaire moyen en poids au poids moléculaire moyen en nombre des polymères caoutchouteux à couplage

asymétrique par l'étain de la présente invention, sera également compris dans la plage d'environ 2 à environ 2,5.

5 La présente invention décrit de manière plus spécifique un polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain, qui est particulièrement intéressant pour une utilisation dans la fabrication de composés pour bande de roulement de bandage de roue, ce polymère caoutchouteux à couplage  
10 asymétrique par l'étain, comprenant un atome d'étain comportant au moins trois bras polydiéniques liés de manière covalente à celui-ci, au moins l'un desdits bras polydiéniques ayant un poids moléculaire moyen en nombre inférieur à environ 40 000, au moins l'un  
15 desdits bras polydiéniques ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins environ 80 000, et le rapport du poids moléculaire moyen en poids au poids moléculaire moyen en nombre du polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain, étant d'environ 2  
20 à environ 2,5.

La présente invention est également relative à un procédé de préparation d'un polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain, selon lequel (1) on polymérise de manière continue au moins un  
25 monomère diénique selon un taux de conversion d'au moins environ 90 %, en utilisant un initiateur anionique afin de produire un ciment de polymère contenant des chaînes de caoutchouc polydiénique actives, une partie des chaînes de caoutchouc  
30 polydiénique actives (les chaînes actives sont des polymères vivants) comprenant des chaînes de caoutchouc polydiénique de faible poids moléculaire ayant un poids moléculaire moyen en nombre inférieur à environ 40 000, et une partie des chaînes de  
35 caoutchouc polydiénique actives comprenant des

chaînes de caoutchouc polydiénique de poids moléculaire élevé ayant un poids moléculaire moyen en nombre supérieur à environ 80 000 ; et (2) on ajoute de manière continue un halogénure d'étain dans le ciment de polymère, dans un réacteur séparé afin de produire le polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain, ledit polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain ayant une polydispersité située dans la plage d'environ 2 à environ 2,5.

La stabilité des polymères caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain de la présente invention, peut être améliorée en ajoutant une amine tertiaire chélatante dans ceux-ci, après le moment où le polymère caoutchouteux couplé par l'étain, a été couplé. La N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) est un exemple représentatif d'amine chélatante tertiaire qui est préférée pour une utilisation dans la stabilisation des polymères de la présente invention.

Pratiquement n'importe tel type de polymère caoutchouteux préparé par polymérisation anionique, peut être couplé de manière asymétrique par l'étain conformément à la présente invention. Les polymères caoutchouteux qui peuvent être couplés de manière asymétriques, sont synthétisés, de manière caractéristique, selon une technique de polymérisation en solution en employant un composé organique du lithium comme initiateur. Ces polymères caoutchouteux contiendront normalement, en conséquence, une extrémité de chaîne lithiée "active".

Les polymérisations employées pour synthétiser les polymères caoutchouteux actifs, seront normalement effectuées dans un solvant hydrocarboné

qui peut comprendre un ou plusieurs composés aromatiques, de type paraffine ou cycloparaffine. Ces solvants contiennent habituellement de 4 à 10 atomes de carbone par molécule, et ils sont liquides dans les conditions de la polymérisation. Des exemples représentatifs de solvants organiques appropriés, comprennent le pentane, l'isooctane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, l'isohexane, le n-heptane, le n-octane, le n-hexane, le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le diéthylbenzène, l'isobutylbenzène, l'éther de pétrole, le kérosène, les essences pétrolières (white-spirit), le naphta de pétrole, etc., seuls ou en mélange.

Dans la polymérisation en solution, il y a habituellement de 5 à 30 % en poids de monomères dans le milieu de polymérisation. Ces milieux de polymérisation comprennent, bien entendu, le solvant organique et les monomères. Dans la plupart des cas, on préfère que le milieu de polymérisation contienne de 10 à 25 % en poids de monomères. On préfère en général particulièrement que le milieu de polymérisation contienne de 15 à 20 % en poids de monomères.

Les polymères caoutchouteux qui sont couplés de manière asymétrique conformément à la présente invention, peuvent être produits par homopolymérisation d'un monomère dioléfinique conjugué ou par copolymérisation d'un monomère dioléfinique conjugué avec un monomère vinylique aromatique. Il est bien entendu également possible de produire des polymères caoutchouteux actifs qui peuvent être couplés de manière asymétrique par l'étain, en polymérisant un mélange de monomères dioléfiniques conjugués avec un ou plusieurs monomères à insaturation éthylénique, tels que les

monomères vinyliques aromatiques. Les monomères dioléfiniques conjugués qui peuvent être employés dans la synthèse de polymères caoutchouteux qui peuvent être couplés de manière asymétrique par l'étain conformément à la présente invention, contiennent en général de 4 à 12 atomes de carbone. Ceux contenant de 4 à 8 atomes de carbone sont généralement préférés à des fins commerciales. Pour des raisons analogues, le 1,3-butadiène et l'isoprène sont les monomères dioléfiniques conjugués les plus couramment employés. Certains monomères dioléfiniques conjugués supplémentaires qui peuvent être utilisés, comprennent le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le pipérylène, le 3-butyl-1,3-octadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène, etc., seuls ou en mélange.

Des exemples représentatifs de monomères à insaturation éthylénique, qui peuvent être potentiellement synthétisés en polymères caoutchouteux qui peuvent être couplés de manière asymétrique par l'étain conformément à la présente invention, comprennent les acrylates d'alkyle tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, etc. ; les monomères à groupe vinylidène comportant un ou plusieurs groupes  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  terminaux ; les composés vinyliques aromatiques tels que le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène, le bromostyrène, le chlorostyrène, le fluorostyrène, etc. ; les  $\alpha$ -oléfines telles que l'éthylène, le propylène, le 1-butène, etc. ; les halogénures de vinyle tels que le bromure de vinyle, le chloroéthane (chlorure de vinyle), le fluorure de vinyle, l'iodure de vinyle, le 1,2-dibromoéthène, le 1,1-dichloroéthène (chlorure de vinylidène), le 1,2-dichloroéthène, etc. ; les esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle ; les nitriles à insaturation

$\alpha, \beta$ -oléfinique tels que l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile ; les amides à insaturation  $\alpha, \beta$ -oléfinique tels que l'acrylamide, le N-méthylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylamide, etc.

Les polymères caoutchouteux qui sont des copolymères d'un ou plusieurs monomères diéniques avec un ou plusieurs autres monomères à insaturation éthylénique, contiennent habituellement d'environ 50 % en poids à environ 99 % en poids de monomères dioléfiniques conjugués, et d'environ 1 % en poids à environ 50 % en poids des autres monomères à insaturation éthylénique, en plus des monomères dioléfiniques conjugués. Les copolymères de monomères dioléfiniques conjugués avec des monomères vinyliques aromatiques tels que les caoutchoucs de styrène et de butadiène contenant de 50 à 95 % en poids de monomères dioléfiniques conjugués et de 5 à 50 % en poids de monomères vinyliques aromatiques, sont par exemple utiles dans de nombreuses applications.

Les monomères vinyliques aromatiques constituent probablement le groupe le plus important de monomères à insaturation éthylénique qui sont habituellement incorporés dans des polydiènes. Ces monomères vinyliques aromatiques sont bien entendu choisis de façon à être copolymérisables avec les monomères dioléfiniques conjugués utilisés. En général, on peut employer n'importe quel monomère vinylique aromatique connu pour se polymériser avec des initiateurs organolithiés. Ces monomères vinyliques aromatiques contiennent de manière caractéristique de 8 à 20 atomes de carbone. Habituellement, le monomère vinylique aromatique contient de 8 à 14 atomes de carbone. Le monomère vinylique aromatique le plus largement employé, est le styrène. Des exemples de

monomères vinyliques aromatiques qui peuvent être  
utilisés comprennent le styrène, le 1-  
vinylnaphtalène, le 2-vinylnaphtalène, l' $\alpha$ -  
méthylstyrène, le 4-phénylstyrène, le 3-  
5 méthylstyrène, etc.

Des exemples représentatifs de polymères  
caoutchouteux qui peuvent être couplés de manière  
asymétrique par l'étain conformément à la présente  
invention, comprennent le polybutadiène, le  
10 polyisoprène, un caoutchouc de styrène et de  
butadiène (SBR), un caoutchouc d' $\alpha$ -méthylstyrène et  
de butadiène, un caoutchouc d' $\alpha$ -méthylstyrène et  
d'isoprène, un caoutchouc de styrène, un caoutchouc  
de styrène, d'isoprène et de butadiène (SIBR), un  
15 caoutchouc de styrène et d'isoprène (SIR), un  
caoutchouc d'isoprène et de butadiène (IBR), un  
caoutchouc d' $\alpha$ -méthylstyrène, d'isoprène et de  
butadiène et un caoutchouc d' $\alpha$ -méthylstyrène, de  
styrène, d'isoprène et de butadiène.

20 Les polymérisations employées pour produire le  
polymère caoutchouteux, sont initiées, de manière  
caractéristique, par addition d'un initiateur  
organolithié, dans un milieu de polymérisation  
organique contenant les monomères. De telles  
25 polymérisations sont effectuées, de manière  
caractéristique, en mettant en oeuvre des techniques  
de polymérisation continue. Dans de telles  
polymérisations continues, les monomères et  
l'initiateur sont ajoutés de manière continue dans le  
30 milieu de polymérisation organique, le polymère  
caoutchouteux synthétisé étant évacué de manière  
continue. Ces polymérisations continues sont  
effectuées de manière caractéristique dans un système  
de réacteurs multiples.

Les initiateurs organolithiés qui peuvent être employés dans la synthèse de polymères caoutchouteux qui peuvent être couplés de manière asymétrique conformément à la présente invention, comprennent les types monofonctionnels et polyfonctionnels connus pour polymériser les monomères décrits ici. Les initiateurs organolithiés polyfonctionnels peuvent être des composés organiques du lithium spécifiques ou des types polyfonctionnels qui ne sont pas nécessairement des composés spécifiques, mais qui constituent plutôt des compositions reproductibles à fonctionnalité ajustable.

La quantité d'initiateur organolithié varie avec les monomères polymérisés et avec le poids moléculaire requis pour le polymère synthétisé. Toutefois, en règle générale, on emploie de 0,01 à 1 phm (parties pour 100 parties en poids de monomère) d'un initiateur organolithié. Dans la plupart des cas, on utilise de 0,01 à 0,1 phm d'un initiateur organolithié, de préférence de 0,025 à 0,07 phm de l'initiateur organolithié.

Le choix d'un initiateur peut être régi par le degré de ramification et le degré d'élasticité requis pour le polymère, la nature de la charge de départ, etc. En ce qui concerne la charge de départ employée comme source de diène conjugué, on préfère par exemple les types d'initiateur polyfonctionnels lorsqu'un courant à faible concentration de diène constitue au moins une partie de la charge de départ, puisque certains composants présents dans le courant non purifié à faible concentration de diène, peuvent avoir tendance à réagir avec les liaisons carbone-lithium en supprimant l'activité de l'initiateur, ce qui nécessite la présence d'une fonctionnalité

lithium suffisante dans l'initiateur de façon à contrecarrer de tels effets.

Les initiateurs polyfonctionnels qui peuvent être employés comprennent ceux préparés en faisant réagir un composé organique monolithié avec une  
5 multivinylphosphine ou un multivinylsilane, une telle réaction étant de préférence effectuée dans un diluant inerte tel qu'un hydrocarbure ou un mélange d'un hydrocarbure et d'un composé organique polaire.  
10 La réaction entre le multivinylsilane ou la multivinylphosphine, et le composé organique monolithié, peut résulter en un précipité qui peut être dissous, si on le souhaite, par addition d'un monomère dissolvant tel qu'un diène conjugué ou un  
15 composé aromatique monovinyle, après réaction des composants primaires. En variante, la réaction peut être effectuée en présence d'une quantité mineure du monomère dissolvant. Les quantités relatives du composé organique monolithié, et du multivinylsilane  
20 ou de la multivinylphosphine, doivent être de préférence d'environ 0,33 à 4 moles de composé organique monolithié par mole de groupes vinyliques présents dans le multivinylsilane ou la multivinylphosphine employé. On remarquera que ces  
25 initiateurs polyfonctionnels sont habituellement employés sous forme de mélanges de composés plutôt que de composés individuels spécifiques.

Des exemples de composés organiques monolithiés comprennent l'éthyllithium, l'isopropyllithium, le n-butyllithium, le sec-butyllithium, le tert-  
30 octyllithium, le n-eicosyllithium, le phényllithium, le 2-naphtyllithium, le 4-butylphényllithium, le 4-tollyllithium, le 4-phénylbutyllithium, le cyclohexyllithium, etc.

Des exemples de composés de type multivinylsilane comprennent le tétravinylsilane, le méthyltrivinylsilane, le diéthyldivinylsilane, le di-n-dodécyldivinylsilane, le cyclohexyltrivinylsilane, le phényltrivinylsilane, le benzyltrivinylsilane, le (3-éthylcyclohexyl) (3-n-butylphényl)divinylsilane, etc.

Des exemples de composés de type multivinylphosphine comprennent la trivinylphosphine, la méthyldivinylphosphine, la dodécyldivinylphosphine, la phényldivinylphosphine, la cyclooctyldivinylphosphine, etc.

On peut préparer d'autres initiateurs de polymérisation polyfonctionnels, en employant un composé organique monolithié en association avec un composé aromatique multivinylque, et avec un diène conjugué ou un composé aromatique monovinylque ou les deux. Ces ingrédients peuvent être chargés initialement, habituellement en présence d'un hydrocarbure ou d'un mélange d'un hydrocarbure et d'un composé organique polaire en tant que diluant. En variante, on peut préparer un initiateur de polymérisation polyfonctionnel selon un procédé en deux étapes, en faisant réagir le composé organique monolithié avec un diène conjugué ou un composé aromatique monovinylque en tant qu'additif, et en ajoutant ensuite le composé aromatique multivinylque. On peut employer n'importe lequel des diènes conjugués ou des composés aromatiques monovinylques. Le rapport du diène conjugué ou du composé aromatique monovinylque en tant qu'additif employé, doit être de préférence d'environ 2 à 15 moles de composé polymérisable par mole de composé organique du lithium. La quantité de composé aromatique multivinylque employé, doit être de

préférence d'environ 0,05 à 2 moles par mole de composé organique monolithié.

Des exemples de composés aromatiques multivinyls comprennent le 1,2-divinylbenzène, le  
5 1,3-divinylbenzène, le 1,4-divinylbenzène, le 1,2,4-trivinylbenzène, le 1,3-divinylnaphtalène, le 1,8-divinylnaphtalène, le 1,3,5-trivinylnaphtalène, le 2,4-divinylbiphényle, le 3,5,4'-trivinylbiphényle, le m-diisopropényl benzène, le p-diisopropényl benzène,  
10 le 1,3-divinyl-4,5,8-tributylnaphtalène, etc. On emploie de préférence des hydrocarbures aromatiques divinyls contenant jusqu'à 18 atomes de carbone : par molécule, en particulier du divinylbenzène sous forme de l'isomère ortho, méta ou para et du  
15 divinylbenzène commercial consistant en un mélange des trois isomères, et d'autres composés tels que les éthylstyrènes sont également particulièrement satisfaisants.

On peut employer d'autres types d'initiateurs  
20 polyfonctionnels tels que ceux préparés en mettant en contact un composé sec ou tert-organique monolithié, avec du 1,3-butadiène, selon un rapport d'environ 2 à 4 moles du composé organique monolithié par mole du 1,3-butadiène, en ce cas en l'absence d'une substance  
25 polaire ajoutée, le contact étant de préférence effectué dans un diluant hydrocarboné inerte, bien que l'on puisse effectuer un contact sans le diluant si cela est nécessaire.

En variante, on peut employer comme initiateurs,  
30 si on le souhaite, des composés organiques du lithium spécifiques, dans la préparation des polymères de la présente invention. Ils peuvent être représentés par la formule  $R(Li)_x$  dans laquelle R représente un groupe hydrocarbyle contenant de 1 à 20 atomes de  
35 carbone, et x représentant un entier de 1 à 4. Des

exemples de composés organiques lithiés comprennent le méthyllithium, l'isopropyllithium, le n-butyllithium, le sec-butyllithium, le tert-octyllithium, le n-décyllithium, le phényllithium, le 5 1-naphtyllithium, le 4-butylphényllithium, le p-tollyllithium, le 4-phénylbutyllithium, le cyclohexyllithium, le 4-butylcyclohexyllithium, le 4-cyclohexylbutyllithium, le dilithiométhane, le 1,4-dilithiobutane, le 1,10-dilithiodécane, le 1,20-10 dilithioéicosane, le 1,4-dilithiocyclohexane, le 1,4-dilithio-2-butane, le 1,8-dilithio-3-décène, le 1,2-dilithio-1,8-diphényloctane, le 1,4-dilithiobenzène, le 1,4-dilithionaphtalène, le 9,10-dilithio-15 anthracène, le 1,2-dilithio-1,2-diphényléthane, le 1,3,5-trilithiopentane, le 1,5,15-trilithioéicosane, le 1,3,5-trilithiocyclohexane, le 1,3,5,8-tétralithiodécane, le 1,5,10,20-tétralithioéicosane, le 1,2,4,6-tétralithiocyclohexane, le 4,4'-dilithio-biphényle, etc.

20 La température de polymérisation utilisée peut varier dans une large plage allant d'environ -20 °C jusqu'à environ 180 °C. Dans la plupart des cas, on utilise une température située dans la plage d'environ 30 °C à environ 125 °C. De manière 25 caractéristique on préfère que la température de polymérisation soit située dans la plage d'environ 60 °C à environ 85 °C. La pression utilisée sera normalement suffisante pour maintenir une phase principalement liquide dans les conditions de la 30 réaction de polymérisation.

La polymérisation est effectuée pendant une période suffisante pour permettre la polymérisation à peu près complète des monomères. En d'autres termes, la polymérisation est normalement effectuée jusqu'à 35 ce que l'on atteigne des taux de conversion élevés.

La polymérisation est ensuite arrêtée par addition continue d'un agent de couplage à base d'étain. Cette addition continue d'agent de couplage à base d'étain est habituellement effectuée dans une zone réactionnelle séparée de la zone dans laquelle la majeure partie de la polymérisation a lieu. En d'autres termes, l'agent de couplage à base d'étain est ajouté de manière caractéristique, seulement après avoir déjà atteint un degré de conversion élevé. L'agent de couplage à base d'étain sera par exemple habituellement ajouté seulement après avoir atteint un taux de conversion de monomère supérieur à environ 90 %. On préfère, de manière caractéristique, que le taux de conversion de monomère ait atteint une valeur d'au moins environ 95 % avant que l'agent de couplage à base d'étain ne soit ajouté. En règle générale, on préfère encore que le taux de conversion de monomère soit supérieur à environ 98 % avant que l'agent de couplage à base d'étain ne soit ajouté. L'agent de couplage à base d'étain est normalement ajouté dans un réacteur séparé après que le degré de conversion requis ait été atteint. L'agent de conversion à base d'étain peut être ajouté dans une solution hydrocarbonée, par exemple dans du cyclohexane, au sein du mélange de polymérisation, en mélangeant de manière appropriée afin de le répartir et de le faire réagir.

L'agent de couplage à base d'étain est normalement un tétrahalogénure d'étain tel que le tétrachlorure d'étain, le tétrabromure d'étain, le tétrafluorure d'étain ou le tétraiodure d'étain. Toutefois, on peut également éventuellement employer des trihalogénures d'étain. Dans les cas où l'on utilise des trihalogénures d'étain, on obtient un polymère couplé comportant un nombre maximum de trois

bras. Pour induire un degré de ramification plus élevé, on préfère normalement les tétrahalogénures d'étain. En règle générale, on préfère le plus le tétrachlorure d'étain.

5 De manière générale et illustrative, on utilise d'environ 0,01 à 4,5 milliéquivalents d'agent de couplage à base d'étain pour 100 g du polymère caoutchouteux. On préfère habituellement employer d'environ 0,01 à environ 1,5 milliéquivalent de  
10 l'agent de couplage à base d'étain pour 100 g de polymère, afin d'obtenir la viscosité Mooney requise. Des quantités plus importantes tendent à résulter en : la production de polymères contenant des groupes terminaux réactifs ou en un couplage insuffisant. Un  
15 équivalent d'agent de couplage à base d'étain par équivalent de lithium, est considéré comme étant une quantité optimum pour une ramification maximum. Par exemple, si l'on utilise un tétrahalogénure d'étain comme agent de couplage, 1 mole du tétrahalogénure  
20 d'étain serait employée pour 4 moles d'extrémités lithiées actives. Dans les cas où l'on utilise un trihalogénure d'étain comme agent de couplage, on utilisera de manière optimale 1 mole du trihalogénure d'étain pour 3 moles d'extrémités lithiées actives.  
25 L'agent de couplage à base d'étain peut être ajouté dans une solution d'hydrocarbure, par exemple dans du cyclohexane, au sein du mélange de polymérisation à l'intérieur du réacteur, en mélangeant de manière appropriée afin de le répartir et de le faire réagir.  
30 Après achèvement du couplage par l'étain, on peut éventuellement ajouter une alkyl-1,2-éthylène-diamine formant agent chélatant tertiaire, dans le ciment de polymère, afin de stabiliser le polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain. Les  
35 amines chélatantes tertiaires qui peuvent être

employées sont normalement des alkyldiamines chélatantes de formule développée :



dans laquelle n représente un entier de 1 à environ 6, A représentant un groupe alkylène contenant de 1 à environ 6 atomes de carbone, et R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> qui peuvent être identiques ou différents, représentent des groupes alkyle contenant de 1 à environ 6 atomes de carbone. Le groupe alkylène A correspond à la formule  $\text{-(-CH}_2\text{-)}_m$  dans laquelle m est un entier de 1 à environ 6. Le groupe alkylène contient, de manière caractéristique, de 1 à 4 atomes de carbone (m varie de 1 à 4) et il contient de préférence 2 atomes de carbone. Dans la plupart des cas, n est un entier de 1 à environ 3, n étant de préférence égal à 1. On préfère que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent des groupes alkyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone. Dans la plupart des cas, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent des groupes méthyle.

On doit ajouter une quantité suffisante de l'amine chélatante, pour complexer tout agent de couplage à base d'étain résiduel restant après achèvement de la réaction de couplage.

Dans la plupart des cas, on ajoute d'environ 0,01 phr (parties en poids pour 100 parties en poids de caoutchouc sec à environ 2 phr de l'alkyl-1,2-éthylènediamine chélatante, dans le ciment de polymère afin de stabiliser le polymère caoutchouteux. De manière caractéristique, on ajoute d'environ 0,05 phr à environ 1 phr de l'alkyl-1,2-éthylènediamine chélatante. De manière plus

caractéristique, on ajoute d'environ 0,1 phr à environ 0,6 phr de l'alkyl-1,2-éthylènediamine chélatante dans le ciment de polymère afin de stabiliser le polymère caoutchouteux.

5           Après avoir effectué la polymérisation, le couplage asymétrique par l'étain et éventuellement l'opération de stabilisation, le polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain peut être récupéré à partir du solvant organique. Le  
10 copolymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain peut être récupéré du solvant organique et d'un résidu, par décantation, filtration, centrifugation, etc. Il est fréquemment souhaitable de précipiter le polymère caoutchouteux à couplage  
15 asymétrique par l'étain à partir du solvant organique, par addition d'alcools inférieurs contenant d'environ 1 à environ 4 atomes de carbone dans la solution de polymère. Les alcools inférieurs appropriés pour la précipitation du caoutchouc à  
20 partir du ciment de polymère, comprennent le méthanol, l'éthanol, l'alcool isopropylique, l'alcool propylique normal et l'alcool t-butylique. L'utilisation d'alcools inférieurs pour précipiter le polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par  
25 l'étain, à partir du ciment de polymère, "inactive" également tout polymère vivant restant, par inactivation des groupes d'extrémité lithiés. Après avoir récupéré le polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain à partir de la solution, on  
30 peut employer un entraînement à la vapeur d'eau pour réduire la teneur en composés organiques volatils dans le polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain.

35           Les polymères caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain de la présente invention,

comprennent un atome d'étain comportant au moins trois bras polydiéniques liés de manière covalente à celui-ci. Au moins l'un des bras polydiénique lié à l'atome d'étain, a un poids moléculaire moyen en nombre inférieur à environ 40 000, et au moins l'un des bras polydiénique liés à l'atome d'étain, a un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins environ 80 000. Le rapport du poids moléculaire moyen en poids au poids moléculaire moyen en nombre du polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain, est également situé dans la plage d'environ 2 à environ 2,5.

Les polymères caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain de la présente invention, correspondent à la formule développée :



dans laquelle  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  peuvent être identiques ou différents et ils sont choisis parmi les groupes alkyle et les bras polydiéniques (chaînes caoutchouteuses polydiéniques), à condition qu'au moins trois groupes choisis parmi  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  soient des bras polydiéniques, à condition qu'au moins un groupe choisi parmi  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  soit un bras polydiénique de faible poids moléculaire ayant un poids moléculaire moyen en nombre inférieur à environ 40 000, à condition qu'au moins un groupe choisi parmi  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  soit un bras polydiénique à poids moléculaire élevé ayant un poids moléculaire moyen en nombre supérieur à environ

80 000, et à condition que le rapport du poids moléculaire moyen en poids au poids moléculaire moyen en nombre du polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain, soit d'environ 2 à environ 5  
2,5. On remarquera que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  peuvent être des groupes alkyle, à condition qu'il soit possible que l'agent de couplage de type halogénure d'étain, réagisse directement avec les composés de type alkyl-lithium employés comme initiateur de polymérisation.

10 Dans la plupart des cas, quatre bras polydiéniques sont liés de manière covalente à l'atome d'étain dans le polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain. Dans ces cas,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  sont tous des bras polydiéniques. Le  
15 polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain, contient fréquemment un bras polydiénique de poids moléculaire intermédiaire, de même que le bras à faible poids moléculaire et le bras à poids moléculaire élevé. Ces bras à poids moléculaire  
20 intermédiaire ont un poids moléculaire d'environ 45 000 à environ 75 000. On préfère habituellement que le bras polydiénique de faible poids moléculaire, ait un poids moléculaire inférieur à environ 30 000, le bras de faible poids moléculaire ayant en  
25 particulier un poids moléculaire inférieur à environ 25 000. On préfère habituellement que le bras polydiénique de poids moléculaire élevé ait un poids moléculaire supérieur à environ 90 000, le bras à poids moléculaire élevé ayant en particulier un poids  
30 moléculaire supérieur à environ 100 000.

La présente invention est illustrée à l'aide des exemples suivants qui sont simplement destinés à illustrer et non à limiter la portée de la présente invention ou la façon selon laquelle elle peut être  
35 mise en oeuvre. A moins que cela ne soit indiqué

autrement de manière spécifique, les parties et les pourcentages sont en poids.

Les avantages tirés des caoutchoucs IBR couplés par l'étain par comparaison aux caoutchoucs IBR linéaires, sont démontrés par les exemples suivants. Ces avantages comprennent :

(1) Des améliorations d'aptitude à la mise en oeuvre, en particulier de l'aptitude à l'extrusion et de la qualité des extrudats.

(2) L'amélioration de l'usure des bandes de roulement et la réduction de la résistance au roulement dues à la dispersion améliorée du noir de carbone avec les caoutchoucs IBR couplés par l'étain. Une bonne dispersion du noir de carbone empêche les particules de carbone de former un réseau de noir de carbone dans le produit vulcanisé et réduit l'hystérésis dû aux agrégats de noir de carbone. Ceci est connu comme étant l'effet de Payne. Plus l'effet de Payne est fort, meilleure est la dispersion du noir de carbone. L'effet de Payne peut être mesuré de la façon suivante :

$$\text{Effet de Payne} = \frac{G' \text{ à une déformation de } 10\%}{G' \text{ à une déformation de } 1\%} \times 100$$

#### Exemple 1

Dans cet exemple, on a préparé un caoutchouc d'isoprène et de butadiène couplé (IBR) dans un réacteur discontinu de 1 gallon (3,8 l) à 70 °C. Dans le procédé utilisé, on a chargé dans un réacteur d'un gallon (3,8 l) 2 000 g d'un prémélange séché de silice, de tamis moléculaire et d'aluminium contenant 19,0 % en poids d'un mélange d'isoprène et de 1,3-butadiène dans des hexanes selon le rapport de 10:90.

Après avoir déterminé la quantité d'impuretés dans le prémélange, on a ajouté 4,0 ml d'une solution 1,0 M de n-butyl lithium (dans de l'hexane) dans le réacteur. La valeur Mn cible (poids moléculaire moyen en nombre) était de 100 000. On a laissé la polymérisation se dérouler à 70 °C pendant 3 h. Une analyse du monomère résiduel a indiqué que les monomères étaient tous consommés. On a ensuite ajouté 1,0 ml d'une solution 1 M de tétrachlorure d'étain (dans de l'hexane), dans le réacteur, et la réaction de couplage a été effectuée à la même température pendant 30 minutes. A ce stade, on a ajouté dans le réacteur, 1,5 phr (parties pour 100 parties en poids de caoutchouc) de 4-t-butylcatéchol et 0,5 phr de TMEDA afin d'arrêter la polymérisation et de stabiliser le polymère.

Après avoir évaporé le solvant de type hexane, le caoutchouc SIBR résultant a été séché dans un four sous vide à 50 °C. On a déterminé que le caoutchouc IBR couplé avait une température de transition vitreuse (Tg) de -95 °C. On a également déterminé qu'il avait une microstructure contenant 7 % de motifs 1,2-polybutadiène, 87 % de motifs 1,4-polybutadiène, 1 % de motifs 3,4-polyisoprène et 9 % de motifs 1,4-polyisoprène. On a déterminé que la viscosité Mooney (ML-4) du caoutchouc IBR couplé produit, était de 99.

#### Exemples 2 à 4

Dans ces exemples, on a utilisé le procédé décrit dans l'exemple 1, à l'exception du fait que le rapport de l'isoprène au 1,3-butadiène a été changé de 10:90 à 15:85, 20:80 et 30:70. Les valeurs Tg, les viscosités Mooney (ML-4) et les microstructures de ces caoutchoucs IBR couplés par l'étain sont énumérées dans le tableau I. On a déterminé que le

caoutchouc IBR 30/70 (Exemple 4) avait une valeur Mn (poids moléculaire moyen en nombre) de 386 000 et une valeur Mw (poids moléculaire moyen en poids) de 430 000. On a également déterminé que le précurseur de l'exemple 4 (c'est-à-dire un polymère de base avant couplage) avait une valeur Mn de 99 000 et une valeur Mw de 112 000.

TABLEAU I

10

Ex.	Composition isoprène/Bd	Tg (°C)	ML-4	Microstructure (-)			
				1,2-PBd	1,4-PBd	3,4-PI	1,4-PI
1	10/90	-95	99	7	83	2	8
2	15/85	-93	91	8	77	1	14
3	20/80	-90	82	8	72	1	19
4	30/70	-87	84	7	63	3	27

Exemples 5 à 8

Dans ces exemples, on a préparé des caoutchoucs IBR linéaires dans un réacteur d'un gallon. Le procédé décrit dans l'exemple 1 a été utilisé dans ces exemples, à l'exception du fait que l'on n'a pas employé d'agent de couplage (tétrachlorure d'étain) dans ces expériences, et que la valeur Mn cible a été changée de 100 000 à 300 000. Les rapports de l'isoprène au 1,3-butadiène étaient de 10:90, 15:85, 20:80 et 30:70. Les valeurs Tg, les viscosités Mooney (ML-4), les valeurs Mn (poids moléculaires moyens en nombre), les valeurs Mw (poids moléculaires moyens en poids) et les microstructures de ces caoutchoucs IBR linéaires sont énumérées dans le tableau II.

TABLEAU II

Ex.	Composition isoprène/Bd	Tg (°C)	ML-4	Mn	Mw	Microstructure (%)			
						1,2-PBd	1,4-PBd	3,4-PI	1,4-PI
5	10/90	-96	88	308K	326K	7	83	1	9
6	15/85	-94	81	307K	329K	7	77	1	15
7	20/80	-92	82	317K	338K	7	72	1	20
8	30/70	-89	87	313K	332K	6	62	2	30

Exemple 9

5            Le caoutchouc IBR couplé par l'étain préparé dans cette expérience a été synthétisé dans un :

10            système continu de trois réacteurs (de 10 gallons chacun) à 90 °C. On a chargé un prémélange contenant de l'isoprène et du 1,3-butadiène dans le premier

15            réacteur, de manière continue selon un débit de 65,6 g/minute. La solution de monomère de prémélange avait un rapport entre isoprène et 1,3-butadiène de 30:70, et une concentration totale en monomères de 14 %.

20            La polymérisation a été initiée par addition d'une solution 0,128 M de n-butyl lithium dans le premier réacteur à une vitesse de 0,4 g par minute. La majorité des monomères étaient épuisés en sortie du deuxième réacteur, et le milieu de polymérisation obtenu contenant les extrémités actives, a été

25            introduit de manière continue dans le troisième réacteur dans lequel l'agent de couplage, à savoir du tétrachlorure d'étain (solution 0,025 M dans l'hexane) a été ajouté à raison de 0,34 g/minute. Le temps de séjour dans les trois réacteurs a été ajusté à 1,5 h afin d'obtenir une conversion complète des monomères dans le deuxième réacteur et un couplage complet dans le troisième réacteur. Le milieu de polymérisation a ensuite été introduit de manière continue dans un réservoir de stockage contenant la

TMEDA et un antioxydant. Le ciment de polymère résultant a ensuite été soumis à un entraînement à la vapeur d'eau, et le caoutchouc IBR récupéré a été séché dans un four à 60 °C. On a déterminé que le polymère avait une température de transition vitreuse de -85 °C et une viscosité Mooney ML-4 de 90. On a également déterminé qu'il avait une microstructure contenant 8 % de motifs 1,2-polybutadiène, 60 % de motifs 1,4-polybutadiène, 29 % de motifs 1,4-polyisoprène et 3 % de motifs 3,4-polyisoprène. On a déterminé que le polymère avait une valeur Mn (poids moléculaire moyen en nombre) de 185 000 et une valeur Mw (poids moléculaire moyen en poids) de 276 000. On a également déterminé que le précurseur de ce polymère (c'est-à-dire le polymère de base avant couplage) avait une valeur Mn de 88 000 et une valeur Mw de 151 000.

Contrairement à l'exemple 4, (préparation et couplage selon un procédé discontinu) qui a donné lieu à un couplage symétrique de quatre polymères précurseur linéaires, le polymère produit dans cet exemple selon le procédé continu, contenait un composant de base couplé de manière asymétrique d'après les données moléculaires de chromatographie en phase gazeuse mentionnées ci-dessus.

#### Exemples 10 à 12

Les caoutchoucs d'isoprène et de butadiène produits dans les exemples 4, 8 et 9, ont été mélangés selon une composition d'essai de bande de roulement de bandage de roue standard. Les compositions d'essai de bande de roulement de bandage de roue ont été produites en mélangeant 100 parties de caoutchouc testé avec 50 parties de noir de carbone, 5 parties d'huile plastifiante, 2 parties d'acide stéarique, 3 parties d'oxyde de zinc, 1

partie de cire microcristalline, 0,5 partie de cire de paraffine, 1 partie d'un antioxydant mixte à base d'aryl-p-phénylènediamine, 2 parties de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylène diamine et 1,4  
 5 partie de soufre. Les propriétés physiques des compositions pour bande de roulement de bandage de roue obtenues, sont mentionnées dans le tableau III.

TABLEAU III

10

Exemple	8	4	9
Type de caoutchouc	Linéaire	Couplage discontinu	Couplage continu
Rhéomètre, 150 °C			
ML, dNm	1,21	1,49	1,67
MH, dNm	24,06	25,71	23,71
ts1, min	4,06	4,86	5,39
T25, min	5,62	5,78	6,50
T90, min	10,36	9,71	9,88
Autovibron, 11 Hz			
tan delta à 60 °C	0,113	0,083	0,072
G' à 10 %	2,494	2,294	2,195
G° à 1 %	3,435	2,732	2,566
Effet de Payne	72,6	84,4	85,5

Des variantes de la présente invention sont possibles à la lumière de la description de celle mentionnée ici. Bien que certains modes de  
 15 réalisation et détails représentatifs aient été indiqués afin d'illustrer la présente invention, il apparaîtra à l'homme de l'art que diverses variantes et modifications peuvent être apportées à celle-ci sans s'écarter de la portée de la présente invention.  
 20 On comprendra en conséquence que des variantes

peuvent être apportées aux modes de réalisation particuliers décrits, qui seront comprises dans la portée maximale envisagée de la présente invention telle qu'elle est définie dans les revendications annexées suivantes.

5

## REVENDEICATIONS

1. Polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain, particulièrement intéressant pour une utilisation dans la fabrication de composés pour bande de roulement de bandage de roue, ce polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain étant caractérisé en ce qu'il comprend un atome d'étain comportant au moins trois ramifications polydiéniques qui lui sont liées de manière covalente, au moins l'une de ces ramifications polydiéniques ayant un poids moléculaire de moins de 40 000, au moins l'une de ces ramifications polydiéniques ayant un poids moléculaire d'au moins 80 000, et le rapport du poids moléculaire moyen en poids au poids moléculaire moyen en nombre du polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain, étant de 2 à 2,5.

2. Polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ramifications polydiéniques comprennent un composant choisi parmi les chaînes de type polybutadiène, les chaînes de type polyisoprène, les chaînes de styrène et de butadiène, les chaînes d' $\alpha$ -méthylstyrène et de butadiène, les chaînes d' $\alpha$ -méthylstyrène et d'isoprène, les chaînes de styrène, d'isoprène et de butadiène, les chaînes de styrène et d'isoprène, les chaînes d'isoprène et de butadiène, les chaînes d' $\alpha$ -méthylstyrène, d'isoprène et de butadiène et les chaînes d' $\alpha$ -méthylstyrène, de styrène, d'isoprène et de butadiène.

3. Polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que quatre ramifications

polydiéniques sont liés de manière covalente à l'atome d'étain.

4. Polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'au moins l'une des ramifications polydiéniques liés de manière covalente à l'atome d'étain, a un poids moléculaire moyen en nombre intermédiaire de 45 000 à 75 000 ; et caractérisé en ce qu'au moins l'une des ramifications polydiéniques liés de manière covalente à l'atome d'étain, a un poids moléculaire moyen en nombre inférieur à 30 000.

5. Polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins l'une des ramifications polydiéniques liés de manière covalente à l'atome d'étain, a un poids moléculaire moyen en nombre supérieur à 90 000.

6. Polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins l'une des ramifications polydiéniques liés de manière covalente à l'atome d'étain a un poids moléculaire moyen en nombre inférieur à 25 000 ; et caractérisé en ce qu'au moins l'une des ramifications polydiéniques liés de manière covalente à l'atome d'étain, a un poids moléculaire moyen en nombre supérieur à 100 000.

7. Polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lesdites ramifications polydiéniques sont des chaînes d'isoprène.

8. Polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lesdites

ramifications polydiéniques sont des chaînes de butadiène.

5 9. Procédé de préparation d'un polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain, caractérisé en ce (1) qu'on polymérise de manière continue au moins un monomère diénique selon un taux de conversion d'au moins 90 % en utilisant un initiateur anionique pour produire un ciment de polymère contenant des chaînes de caoutchouc polydiénique actives, une partie des chaînes de caoutchouc polydiénique actives étant des chaînes de caoutchouc polydiénique de faible poids moléculaire ayant un poids moléculaire moyen en nombre inférieur à 40 000, et une partie des chaînes de caoutchouc polydiénique actives étant des chaînes de caoutchouc polydiénique de poids moléculaire élevé, ayant un poids moléculaire moyen en nombre supérieur à 80 000 ; et (2) on ajoute de manière continue un halogénure d'étain dans le ciment de polymère, dans un réacteur séparé, afin de produire le polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain, ledit polymère caoutchouteux à couplage asymétrique par l'étain ayant une polydispersité de 2 à 2,5.

25 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'initiateur anionique est un composé organique du lithium ; caractérisé en ce que l'halogénure d'étain est un tétrahalogénure d'étain ; caractérisé en ce que le ciment de polymère contient en outre des chaînes de caoutchouc polydiénique actives de poids moléculaire intermédiaire ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 45 000 à 75 000 ; caractérisé en ce que les chaînes polydiéniques de faible poids moléculaire ont un poids moléculaire moyen en nombre inférieur à 30 000 ; et caractérisé en ce que les chaînes

polydiéniques de poids moléculaire élevé ont un poids moléculaire moyen en nombre supérieur à 90 000.