



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C08F 240/00, C09J 157/02	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 93/06143 (43) Date de publication internationale: 1er avril 1993 (01.04.93)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/00739 (22) Date de dépôt international: 19 septembre 1991 (19.09.91) (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CRAY VALLEY SA [FR/FR]; Tour Total, 24, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : BADIE, Paul [FR/FR]; 6, rue du Stade, F-57660 Lixing-les-Saint-Avold (FR). KILLIS, Andréas [FR/FR]; 21, rue Henri-Le-Châtelier, F-60550 Verneuil-en-Halatte (FR). (74) Mandataire: DUBOST, Thierry; Cray Valley SA, BP 22, F-60550 Verneuil-en-Halatte (FR).		(81) Etats désignés: BR, CA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, NL, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: HEAT-STABLE PETROLEUM RESINS, A PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USES THEREOF FOR FORMULATING HOT-MELT ADHESIVES (54) Titre: RESINES DE PETROLE THERMIQUEMENT STABLES, LEUR PROCÉDE DE PREPARATION ET LEUR APPLICATION A LA FORMULATION D'ADHESIFS THERMOFUSIBLES (57) Abstract Resins including a copolymer which essentially comprises 81-99 % wt. of alkenylaromatic units and 1-19 % wt. of terpene units, and further characterized in that they contain 0.1-0.7 % of hydrogens bonded to non-aromatic unsaturated carbons. A method for preparing the resins comprises a first step of treating a cut of alkenylaromatic monomers to remove essentially all the chromophoric compounds which might dye the resin and/or spoil its properties, and a second step of cationically copolymerizing a mixture which comprises (a) 88-99 % wt. of treated cut resulting from the first step, and (b) 1-12 % wt. of a cut which includes at least one terpene monomer. Said resins are useful as components for adhesive formulations. (57) Abrégé Les résines selon l'invention comprennent un copolymère constitué essentiellement de 81 à 99 % en poids de motifs alcénylaromatiques et de 1 à 19 % en poids de motifs terpéniques, et sont en outre caractérisées par la présence de 0,1 à 0,7 % d'hydrogènes liés à des carbones insaturés non-aromatiques. Elles peuvent être préparées par un procédé comprenant une première étape de traitement d'une coupe de monomères alcénylaromatiques en vue d'éliminer de cette coupe l'essentiel des composés chromophores susceptibles de colorer la résine et/ou d'altérer ses propriétés, puis une seconde étape de copolymérisation cationique d'un mélange comprenant (a) de 88 à 99 % en poids de la coupe traitée obtenue à l'issue de la première étape et (b) de 1 à 12 % en poids d'une coupe comprenant au moins un monomère terpénique. Les résines selon l'invention sont utiles comme composants de formulation adhésive.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FI	Finlande	MN	Mongolie
AU	Australie	FR	France	MR	Mauritanie
BB	Barbade	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgique	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	GN	Guinée	NO	Norvège
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	HU	Hongrie	PL	Pologne
BR	Brésil	IE	Irlande	PT	Portugal
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République centrafricaine	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CH	Suisse	KR	République de Corée	SE	Suède
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	République slovaque
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	SU	Union soviétique
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TD	Tchad
DE	Allemagne	MG	Madagascar	TG	Togo
DK	Danemark	ML	Mali	UA	Ukraine
ES	Espagne			US	Etats-Unis d'Amérique

- 1 -

RESINES DE PETROLE THERMIQUEMENT STABLES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR APPLICATION A LA FORMULATION D'ADHESIFS THERMOFUSIBLES.

5 La présente invention concerne de nouvelles résines de pétrole thermiquement stables, essentiellement aromatiques et utiles pour la formulation d'adhésifs thermofusibles, ainsi que leur préparation.

On connaît déjà par la demande de brevet EP-A-011.393 des résines de pétrole possédant des points de ramollissement de 70°C à 160°C et une couleur Gardner de 2 à 3 obtenus en copolymérisant (a) une coupe
10 d'oléfines et dioléfines ayant 5 à 6 atomes de carbone, ladite coupe provenant du craquage du pétrole et (b) du limonène en l'absence de carvestrène. Ce document décrit comme préférées des résines comprenant au moins 50,1 % en poids de pipérylène et/ou isoprène, le restant étant constitué de limonène et, le cas échéant, de monomères aromatiques
15 insaturés.

On connaît également par la demande de brevet EP-A-132.291 des résines de pétrole utiles pour formuler des adhésifs thermofusibles, comprenant un copolymère contenant :

- 20 - de 5 à 80 % en poids de composé aromatique à insaturation oléfinique,
- de 5 à 80 % en poids d'oléfines et/ou dioléfines C₅ - C₆, et
- de 7 à 45 % en poids de terpènes,

ce copolymère étant obtenu par copolymérisation d'un mélange contenant moins de 2 % en poids de (di) cyclopentadiène.

25 Ce document décrit des résines ayant des couleurs Gardner de 1,5 à 3 et des points de ramollissement de 60 à 120°C.

Enfin, on connaît par la demande de brevet EP-A-233.074 des résines majoritairement à entièrement aromatiques, ayant un point de ramollissement de 75° à 160°C et une couleur Gardner de 1,6 à 4,
30 caractérisées (par RMN du proton et du carbone 13) par la présence de :

- 1 à 15 %, de préférence 2 à 8 %, d'hydrogènes liés à des carbones insaturés non-aromatiques,
- 50 à 80 %, de préférence 62 à 72 %, d'hydrogènes liés à des carbones saturés, et
- 35 - 15 à 35 %, de préférence 22 à 32 %, d'hydrogènes liés à des carbones aromatiques.

Toutes les résines décrites par ces trois documents souffrent d'une stabilité thermique insuffisante et/ou, dans le cas des deux premiers documents cités, des inconvénients liés à la présence de proportions significatives d'oléfines et/ou dioléfines.

5 Le problème technique que la présente invention s'est attachée à résoudre consiste à définir des résines de pétrole possédant une stabilité thermique supérieure à celle des résines connues, notamment par les documents déjà cités, ne présentant pas les inconvénients liés à la présence de proportions significatives d'oléfines et/ou dioléfines et possédant toutes
10 les propriétés habituellement exigées pour leur formulation dans des adhésifs thermofusibles.

De manière surprenante, il a été découvert que l'ensemble de ces contraintes techniques peut être résolu par des résines comprenant un copolymère constitué essentiellement de 81 à 99 % en poids de motifs
15 alcénylaromatiques et de 1 à 19 % en poids de motifs terpéniques, lesdites résines étant en outre caractérisées (par RMN du proton et du carbone 13) par la présence de 0,1 à 0,7 % environ, de préférence de 0,1 à 0,5 %, d'hydrogènes liés à des carbones insaturés non-aromatiques.

De telles résines possèdent généralement une couleur Gardner
20 (mesurée à 50 % en masse dans le toluène) comprise entre 1 et 4 et un point de ramollissement compris entre 80° et 150°C environ, plus précisément entre 85°C et 110°C environ. Elles possèdent une stabilité thermique remarquablement supérieure à celles des résines connues, ainsi que l'ensemble des propriétés physiques favorables permettant de les
25 formuler avec succès dans les adhésifs thermofusibles, notamment en vue d'applications telles que la reliure de livres, le collage de papier, de métaux, de verre, de résines synthétiques thermoplastiques, de matériaux tissés ou non-tissés, etc.

Comme exemples de motifs alcénylaromatiques pouvant entrer
30 dans la constitution des résines selon l'invention, on peut citer notamment les motifs dérivés du styrène, de l'alphaméthylstyrène, de l'indène, du vinyltoluène, des méthylindènes, du bétaméthylstyrène et du paratertiobutylstyrène. Comme exemples de motifs terpéniques pouvant entrer dans la constitution des résines selon l'invention, on peut citer
35 notamment les motifs dérivés de terpènes cycliques insaturés, de préférence monoinsaturés, notamment monocycliques tels que le 1-p-

menthène et le tétraméthylcyclohexène et bicycliques monoinsaturés tels que les pinènes, carènes, le limonène, le 4(10)-thujène, le 5-isopropylbicyclo[3.1.0]hex-2-ène, le 4-méthylènepinane, le 2-bornène, le 2,2,7-triméthyl-2-norbornène et le camphène ainsi que certains terpènes monocycliques bi-insaturés tels que les menthadiènes. Ces motifs peuvent être introduits dans le copolymère des résines selon l'invention soit sous la forme de monomères purs soit, le plus souvent, sous la forme de coupes essentiellement terpéniques telles que des essences de térébenthine contenant des mélanges d'un grand nombre de terpènes.

10 Le copolymère des résines selon l'invention ne comprend que des motifs terpéniques et alcénylaromatiques. S'il advient qu'il contienne des motifs de diènes aliphatiques, cela ne peut être qu'à titre d'impureté résiduelle imparfaitement éliminée au cours de sa préparation et, en tous les cas, en proportion inférieure à 0,2 % en poids.

15 Un second objet de la présente invention consiste en un procédé de fabrication des résines décrites précédemment, comprenant une première étape de traitement d'une coupe de monomères alcénylaromatiques en vue d'éliminer de cette coupe l'essentiel des composés chromophores, par exemple des composés aliphatiques et/ou cycloaliphatiques insaturés, susceptibles de colorer la résine et/ou d'altérer ses propriétés, puis une seconde étape de copolymérisation cationique d'un mélange comprenant (a) de 88 % à 99 % en poids environ de la coupe traitée obtenue à l'issue de la première étape et (b) de 1 à 12 % en poids environ d'une coupe comprenant au moins un monomère terpénique. A 20 l'issue de cette seconde étape, on extrait la résine voulue en débarassant le produit de copolymérisation des traces d'amorceurs cationiques présents. Les méthodes de traitement de la première étape, de copolymérisation cationique de la seconde étape et de post-traitement final sont bien connues dans le domaine des résines de pétrole.

30 Les résines selon l'invention peuvent comprendre, outre le copolymère alcénylaromatique/terpénique décrit précédemment, une quantité efficace d'au moins un agent stabilisant contre la dégradation par la lumière et/ou la dégradation thermique, tel que par exemple le pentaerythritol diphosphite, des polyalkylpipéridines comme décrites dans 35 le brevet US-A-4 863 981, des dérivés de 2,2,6,6-tétraméthyl 4-pipéridinyle comme décrits dans le brevet JP-A-58/104 942 (en particulier

le bis (tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyl-4) sebacate cité par la demande de brevet EP-A-155 912) et leurs mélanges en toutes proportions. Par quantité efficace on entend généralement leur introduction à raison de jusqu'à 2 % environ en poids par rapport au copolymère. Lorsque de tels agents stabilisants sont présents dans la résine selon l'invention, ils sont de préférence introduits après l'étape de post-traitement pour l'élimination des résidus catalytiques.

Enfin, un dernier objet de la présente invention consiste en l'utilisation comme composant d'une formulation adhésive d'une résine de pétrole thermiquement stable comprenant un copolymère constitué essentiellement de 81 à 99 % en poids de motifs alcénylaromatiques et de 1 à 19 % en poids de motifs terpéniques, ladite résine étant en outre caractérisée (par RMN du proton et du carbone 13) par la présence de 0,1 % à 0,7 % d'hydrogènes liés à des carbones insaturés aromatiques. Plus particulièrement, la résine décrite ci-dessus peut entrer dans la composition d'une formulation adhésive thermofusible comprenant en outre :

- a) un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle ou d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle, ou bien un terpolymère d'éthylène, de (méth)acrylate d'alkyle et d'anhydride maléique, et
- b) un tiers composé choisi parmi les cires polymères micro-cristallines, les paraffines et les esters d'acides colophaniques hydrogénés d'alcool lourd.

Généralement ladite formulation comprend, pour 100 parties en poids, de 20 à 45 parties de résine de pétrole, de 20 à 70 parties de polymère (a) et de 5 à 45 parties de composé (b). Elle peut en outre comprendre une quantité efficace d'au moins un antioxydant tel que par exemple un dérivé de phénol ou un phosphite. Dans une telle formulation, la résine de pétrole selon l'invention joue le rôle d'une résine dite "tackifiante".

Les résines selon l'invention peuvent également être utilisées comme résines renforçantes ou éventuellement tackifiantes dans des formulations adhésives comprenant du caoutchouc naturel ou des caoutchoucs synthétiques tels que le polyisoprène, les caoutchoucs butyle, chlorobutyle, bromobutyle, le chloroprène, les élastomères

éthylène/propylène/diène et les copolymères, linéaires ou en étoile, à blocs styrène/isoprène ou styrène/butadiène.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et non limitatif de la présente invention. Sauf indication contraire, les quantités et proportions sont exprimées en poids.

Exemple 1

100 parties d'une coupe aromatique ayant une coloration de 6-7G et comprenant 14 % de styrène, 9,4 % de vinyltoluènes, 10,5 % d'indène, 6,5 % de méthyl indènes, 1,3 % d'alphaméthylstyrène, 2,8 % de bétaméthylstyrène et le solde d'aromatiques alkylés sont prépolymérisées par 0,3 partie de H_2SO_4 à 96 % à 70°C pendant 30 minutes.

Après neutralisation par la soude et lavage à l'eau, le prépolymérisat est distillé sous pression réduite pour éliminer le prépolymère dans la fraction lourde de distillation et récupérer 51,4 % parties d'une coupe traitée de faible coloration (<1G) et composée essentiellement de styrène (11,2 %), vinyltoluènes (14,2 %), indène (15,6 %), méthylindènes (3,1 %), alphaméthylstyrène (1,8 %), bétaméthylstyrène (4,7 %), non identifiés polymérisables (6 %) et le solde d'aromatiques alkylés. A cette fraction (50 parties) sont additionnées 4,7 parties d'alphapinène et 6,9 parties de solvants aromatiques (comme xylènes et toluène) et polymérisées en présence de 0,082 partie de BF_3 à 40°C pendant 45 minutes. Après neutralisation et lavage on récupère après extraction sous pression réduite, 33 parties de résine ayant une coloration (en solution à 50 % en masse dans le toluène) de 2 Gardner et un point de ramollissement de 103°C.

La composition essentielle de la résine est déterminée par pyrolyse : styrène 16,4 %, vinyltoluènes 20,9 %, indène 23,8 %, méthylindène 4,6 %, alphaméthylstyrène 2,8 %, bétaméthylstyrène 5,4 %, alphapinène 13,6 % et non identifiés (12,5 %).

L'analyse de cette résine par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 montre la répartition suivante des atomes d'hydrogène :

- 0,3 % d'hydrogènes liés à des carbones insaturés non-aromatiques,
- 63,7 % d'hydrogènes liés à des carbones saturés, et
- 36 % d'hydrogènes liés à des carbones aromatiques.

Exemple 2

On utilise la résine de l'exemple 1 pour réaliser la formulation adhésive thermofusible suivante :

- 5 - résine : 1 partie
- copolymère éthylène/acétate de vinyle d'indice de fluidité 50 dg/min., à 23 % d'acétate, commercialisé par DUPONT DE NEMOURS sous l'appellation ELVAX 310 : 1 partie
- cire microcristalline commercialisée par MOBIL OIL sous l'appellation MW 145 : 1 partie

10 Cette formulation a les caractéristiques ci-après :

- . point de ramollissement (ASTM E 28) = 78°C
- . viscosité à 175°C à 4,65 s⁻¹ = 5700 mPa.s
- . point de trouble = 67°C
- . Traction sur joints (ASTM D638)
- 15 . modules = 49,4 MPa
- . contrainte à la rupture = 4,3 MPa
- . allongement à la rupture = 144 %
- . Cisaillement sur assemblages hêtre (NF 76-107) :
- . contrainte maximale = 2,6 MPa

REVENDECATIONS

1. Résines de pétrole thermiquement stables comprenant un copolymère constitué essentiellement de 81 à 99 % en poids de motifs alcénylaromatiques et de 1 à 19 % en poids de motifs terpéniques, lesdites résines étant en outre caractérisées par la présence de 0,1 à 0,7 % d'hydrogènes liés à des carbones insaturés non-aromatiques.
2. Résines de pétrole selon la revendication 1, caractérisées par une couleur Gardner comprise entre 1 et 4.
3. Résines de pétrole selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisées par un point de ramollissement compris entre 80°C et 150°C.
4. Résines de pétrole selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que les motifs alcénylaromatiques sont choisis parmi ceux dérivés du styrène, de l'alphaméthylstyrène, de l'indène, du vinyltoluène, des méthylindènes du bétaméthylstyrène et du paratertiobutylstyrène.
5. Résines de pétrole selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que les motifs terpéniques proviennent d'essences de térébenthine.
6. Procédé de fabrication de résines de pétrole selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant une première étape de traitement d'une coupe de monomères alcénylaromatiques en vue d'éliminer de cette coupe l'essentiel des composés chromophores susceptibles de colorer la résine et/ou d'altérer ses propriétés, puis une seconde étape de copolymérisation cationique d'un mélange comprenant (a) de 88 à 99 % en poids de la coupe traitée obtenue à l'issue de la première étape et (b) de 1 à 12 % en poids d'une coupe comprenant au moins un monomère terpénique.
7. Utilisation d'une résine de pétrole selon l'une des revendications 1 à 5 comme composant d'une formulation adhésive.
8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que la formulation adhésive comprend en outre :
 - (a) un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle ou d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle, ou bien un terpolymère d'éthylène, de (méth)acrylate d'alkyle et d'anhydride maléique, et
 - (b) un tiers composé choisi parmi les cires polymères micro-cristallines, les paraffines et les esters d'acides colophaniques hydrogénés et d'alcool lourd.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que la formulation adhésive comprend, pour 100 parties en poids, de 20 à 45 parties de résine de pétrole, de 20 à 70 parties de polymère (a) et de 5 à 45 parties de composé (b).
- 5 10. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que la formulation adhésive comprend en outre du caoutchouc naturel ou un caoutchouc synthétique choisi parmi le polyisoprène, les caoutchoucs butyle, chlorobutyle, bromobutyle, le chloroprène, les élastomères éthylène/propylène/diène et les copolymères à blocs, linéaires ou en
- 10 étoile, styrène/isoprène ou styrène/butadiène.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 91/00739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ C 08 F 240/00, C 09 J 157/02

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)

Int. Cl.⁵ C 08 F

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 practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 93, No.12, 22 September 1980, page 46, abstract No. 115614r, Columbus, Ohio, US; & JP, A, 8065248 (NIPPON OIL CO., LTD.) 16 May 1980 see abstract	1,4-5,7-8

Y	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 109, No. 14, 3 October 1988, page 4, abstract No. 110974x, Columbus, Ohio, US; KHAN A. RASHEED et al: "Cationic copolymerization of vinyltoluene and α -pinene", & PAK. J. SCI. IND. RES. 1988, 31(3), 159-62 see abstract	1,3-4,7

	-/--	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"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

7 May 1992 (07.05.92)

Date of mailing of the international search report

1 June 1992 (01.06.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 91/00739

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol.111. No. 18, 30 October 1989, page 12, abstract No. 154556h, Columbus, Ohio, US; TANAKA KOJI et al: "Manufacture of hydrocarbon resins with high softening temperature", & JP, A, 0133112, 3 February 1989 see abstract ---	1,3-5
Y	EP, A2, 0318217 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 31 May 1989 see abstract, page 4, lines 44-54, page 5, lines 48-52 ---	1-5, 7-8
Y	Dialog Information Service, File 351, World Patent Index 81-90, Dialog accession No. 004766238, ((TOHR) TOHO CHEM IND LTD. et al), "Light coloured petroleum resin mfr. from aromatic unsaturated hydrocarbon cpds. and aliphatic unsaturated hydrocarbon cpds., mixed and copolymerised", JP, A, 860901, 8641 see abstract -----	1-5, 7-8

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

SA. 51500

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 28/03/92. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0318217		NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 91/00739

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB5: C 08 F 240/00, C 09 J 157/02		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	C 08 F	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie [*]	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no.12, 22 septembre 1980, page 46, résumé no. 115614r, Columbus Ohio, US; & JP, A, 8065248 (NIPPON OIL CO., LTD.) 16 mai 1980 voir abrégé --	1, 4-5, 7-8
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 14, 3 octobre 1988, page 4, résumé no. 110974x, Columbus, Ohio, US; KHAN. A. RASHEED et al: "Cationic copolymerization of vinyltoluene and α -pinene", & PAK. J. SCI. IND. RES. 1988, 31(3), 159-62 voir abrégé --	1, 3-4, 7
[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹ « 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 postérieurement à la date de dépôt international ou à 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 « 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.		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
7 mai 1992	01.06.92	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Nicole De Bie	

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICQUÉS SUR LA DEUXIÈME FEUILLE)
Catégorie *	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 18, 30 octobre 1989, page 12, résumé no. 154556h, Columbus, Ohio, US; TANAKA KOJI et al: "Manufacture of hydrocarbon resins with high softening temperature", & JP, A, 0133112, 3 février 1989 voir abrégé --	1, 3-5
Y	EP, A2, 0318217 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 31 mai 1989 voir abrégé, page 4, lignes 44-54, page 5, lignes 48-52 --	1-5, 7-8
Y	Dialog Information Service, File 351, World Patent Index 81-90, Dialog accession no. 004766238, ((TOHR) TOHO CHEM IND LTD. et al), "Light coloured petroleum resin mfr. from aromatic unsaturated hydrocarbon cpds. and aliphatic unsaturated hydrocarbon cpds., mixed and copolymerised", JP, A, 860901, 8641 voir abrégé -- -----	1-5, 7-8

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO. PCT/FR 91/00739

SA 51500

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 28/03/92

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A2- 0318217		Aucun	