

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑰

N° 81 05993

⑤④ Composition adhésive thermo-fusible à base de résine hydrogénée et d'un copolymère du type éthylène et/ou d'une cire.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 J 3/14, 5/06.

②② Date de dépôt..... 25 mars 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Japon, 26 mars 1980, n° 37541/80.*

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 2-10-1981.

⑦① Déposant : NIPPON OIL CO., LTD., société de droit japonais, résidant au Japon.

⑦② Invention de : Shozo Tsuchiya, Akio Oshima et Hideo Hayashi.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Malémont,
42, av. du Président-Wilson, 75116 Paris.

La présente invention concerne une nouvelle composition adhésive thermo-fusible.

Les compositions adhésives de ce genre sont solides à la température ambiante et on les fait fondre par chauffage lorsqu'on les utilise et on les applique sur des substrats variés, après quoi, on les refroidit pour les solidifier. Ainsi les compositions de ce genre sont couramment utilisées comme adhésifs, matières d'enduction ou similaires pour des substrats du type stipulé.

A l'heure actuelle, les compositions adhésives classiques thermo-fusibles comprennent un polymère de base qui est un copolymère d'éthylène, par exemple un copolymère éthylène/acétate de vinyle (EVA) ou un copolymère d'éthylène et d'un acrylate, ou encore un polymère thermoplastique tel que le polyéthylène, un polyamide, un polyuréthane ou un polyester et les compositions contiennent également des cires variées pour régler la viscosité ainsi que des résines conférant l'adhésivité.

Parmi les résines conférant l'adhésivité, on a couramment utilisé des résines naturelles telles que la colophane et les esters de colophane, ces esters étant préférés en raison de leur excellente capacité de conférer l'adhésivité. Comme cependant les résines indiquées proviennent de sources naturelles et que leur abondance et leur prix sont aléatoires, on peut avantageusement les remplacer par des résines de pétrole provenant des ressources pétrolières abondantes, ce qui se pratique de plus en plus dans cette industrie.

Toutefois, les résines de pétrole présentent l'inconvénient de ne posséder qu'une aptitude limitée à conférer l'adhésivité, d'avoir une résistance à la chaleur peu satisfaisante, de dégager une odeur indésirable et d'avoir d'autres défauts analogues. On a donc proposé des moyens variés pour tenter d'éliminer ces inconvénients mais aucun moyen efficace n'a été trouvé jusqu'à présent. Les résines sont fréquemment celles obtenues par hydrogénation des résines de pétrole du type aromatique ou des résines de cyclopentadiènes ; mais leur aptitude à conférer l'adhésivité est très faible (mauvaise résistance au décollage).

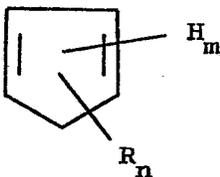
Par exemple, dans le brevet U.S. 3 084 147, on a décrit un dicyclopentadiène de haute pureté qu'on polymérise à une température de 260 à 290°C pour obtenir une résine de couleur claire. Cette résine ne présente pas de propriétés satisfaisantes de stabilité à la chaleur et de résistance de liaison pour permettre son emploi comme résine d'adhésivité dans un adhésif thermo-fusible. En tant que variante perfectionnée d'une telle résine, la demande de brevet japonais publiée n° 51-83688 décrit la copolymérisation de 40 à 90 % en poids de dicyclopentadiène ou de son dérivé à substitution alkylique et 10 à 60 % d'un codimère de cyclopentadiène ou de son dérivé à substitution alkyli-

que et d'isoprène ou de pipérylène, la copolymérisation se faisant par la chaleur pour obtenir une résine possédant d'excellentes propriétés de stabilité à la chaleur et de compatibilité avec les caoutchoucs et les matières plastiques. Cette même demande de brevet japonais décrit également une résine préparée par hydrorafinage de la résine ainsi obtenue et possédant les mêmes excellentes propriétés que la résine de départ. Malheureusement, ces résines perfectionnées ne sont toujours pas satisfaisantes en adhésivité pour constituer une résine d'adhésivité dans un adhésif thermo-fusible.

Pour tenter d'obtenir des résines ne comportant pas les inconvénients indiqués et possédant une très forte aptitude à conférer l'adhésivité, la Demanderesse a effectué des études poussées et a réussi à mettre au point un procédé de production de résines possédant la propriété recherchée. Elle a également trouvé une composition adhésive thermo-fusible possédant une excellente adhésivité, pouvant être préparée en incorporant une quantité prédéterminée de ladite résine dans un polymère de base, ce qui a permis de réaliser la présente invention.

L'invention a pour objet principal une composition adhésive thermo-fusible possédant une excellente capacité adhésive. On peut réaliser cet objectif en produisant une composition comprenant, à titre d'ingrédients essentiels :

(1) une résine hydrogénée (2) ayant un point de ramollissement compris entre 60 et 130°C, préparée par hydrogénation d'une résine de copolymère (1) obtenue par copolymérisation de 20 à 38 parties en poids d'au moins un ingrédient (A) choisi dans le groupe comprenant des composés cycliques à cinq chaîlons comportant des doubles liaisons conjuguées et leurs produits d'addition Diels-Alder, ces composés cycliques à cinq chaîlons répondant à la formule générale :



dans laquelle H représente un atome d'hydrogène, R est un radical alkyle de 1 à 3 atomes de carbone et \underline{m} et \underline{n} sont chacun égal à zéro ou à un nombre entier au moins égal à 1, la somme $\underline{m} + \underline{n}$ étant égale à 6, avec 80 à 62 parties en poids d'au moins un ingrédient (B) choisi parmi les homodimères, homotrimères, codimères et cotrimères d'au moins un diène (à l'exclusion de tels dimères et trimères couverts par l'ingrédients (A)) choisi parmi lesdits composés cycliques

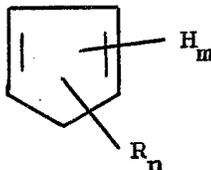
à cinq maillons, l'isoprène et le pipérylène ; et

(II) un copolymère du type éthylène et/ou une cire.

On va maintenant décrire de façon plus détaillée les compositions fondues par la chaleur selon l'invention.

5 On obtient la résine hydrogénée (2) (composant (I)) en copolymérisant l'ingrédient (A) avec l'ingrédient (B) pour obtenir un copolymère (1) et ensuite en hydrogénant le copolymère (1) ainsi obtenu. La résine (2) présente un point de ramollissement de 60 à 130°C.

10 L'ingrédient (A) est au moins un élément choisi parmi les composés cycliques à cinq maillons comportant des doubles liaisons conjuguées répondant à la formule générale :



20 dans laquelle H, R, m et n sont tels que définis plus haut et les produits d'addition Diels-Alder de ces composés cycliques à cinq maillons.

Les composés cycliques à cinq maillons utilisés selon l'invention sont notamment les cyclopentadiènes, les méthylcyclopentadiènes et similaires ; leurs produits d'addition Diels-Alder sont notamment le dicyclopentadiène, un codimère cyclopentadiène/méthylcyclopentadiène, le 25 tricyclopentadiène etc. En pratique, on peut utiliser ces composés isolément ou en combinaison, le cyclopentadiène, le dicyclopentadiène et leurs mélanges étant particulièrement avantageux.

30 L'ingrédient (A) peut être combiné avec les composants insaturés des fractions de pétrole, en particulier les composants aromatiques insaturés de fractions de pétrole, en une proportion égale ou inférieure à celle de l'ingrédient initial (A). Ces composés insaturés sont, par exemple, le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, l'isopropényltoluène, l'indène, le méthylindène et leurs mélanges ; pour une utilisation industrielle, on préfère une fraction en C_9 .

35 L'ingrédient (B) peut être au moins un élément choisi parmi les dimères et les trimères, à l'exclusion de ceux couverts par l'ingrédient (A), d'un diène choisi parmi les composés cycliques à cinq maillons contenant des doubles liaisons conjuguées de la formule générale précitée, l'isoprène et le pipérylène. Plus particulièrement, l'ingrédient (B) est un homodimère, un codimère, un homotrimère ou un cotrimère des diènes appartenant aux trois

variétés indiquées [à l'exclusion du dicyclopentadiène et de composés analogues couverts par l'ingrédient (A)]. Parmi les homodimères, codimères, homotrimères et cotrimères de ce type, on mentionnera les homodimères, homotrimères, codimères et cotrimères de l'isoprène et du pipérylène, le codimère et les cotrimères d'isoprène et de cyclopentadiène ; le codimère et les cotrimères de pipérylène et de cyclopentadiène, le cotrimère d'isoprène, de pipérylène et de cyclopentadiène et leurs mélanges.

On peut obtenir l'ingrédient (B) en chauffant au moins l'isoprène ou le pipérylène ou un mélange des deux avec un composé cyclique à cinq maillons tel que le cyclopentadiène en présence ou en l'absence d'un solvant inerte ; on peut également l'obtenir en chauffant une fraction en C₅ contenue dans un distillat renfermant les monomères précités, ce distillat provenant du thermocraquage du pétrole. Dans ces deux cas, on effectue le chauffage à une température qui est normalement comprise entre 100 et 300°C et de préférence, entre 150 et 230°C. La réaction qui a lieu à ces températures est principalement la réaction de Diels-Alder de ces monomères. A la fin de la réaction, on peut éliminer par distillation la portion qui n'a pas réagi pour obtenir ainsi une fraction bouillant à 80°C ou à une température plus élevée ; dans un tel cas il est souhaitable de débarrasser la fraction ainsi obtenue des tétramères et des polymères plus élevés. On peut néanmoins utiliser cette fraction telle quelle en qualité d'ingrédient (B) à la condition que les tétramères et les polymères supérieurs dans la fraction ne représentent qu'une faible proportion.

Pour la mise en oeuvre de la réaction de copolymérisation selon l'invention, on doit utiliser les monomères de départ en proportions respectives indiquées. Plus particulièrement, on doit utiliser les ingrédients (A) et (B) en des proportions pondérales de 20 à 38 et de préférence, 30 à 35 parties et 80 à 62 et de préférence, 70 à 65 parties, respectivement. L'utilisation de l'ingrédient (B) en une proportion pondérale de plus de 80 parties aurait pour résultat indésirable la production d'une résine de copolymère ayant un point de ramollissement excessivement bas avec un rendement faible, alors que l'utilisation de cet ingrédient en une proportion pondérale inférieure à 62 parties aurait pour effet indésirable la production d'une résine dont le poids moléculaire serait variable dans un intervalle étendu, cette résine une fois hydrogénée ayant des propriétés d'adhésivité insatisfaisantes pour être utilisée dans un adhésif thermo-fusible.

Il est important pour la mise en oeuvre de l'invention d'utiliser comme matière de départ un mélange des ingrédients (A) et (B) dans les rapports indiqués, comme il est évident à la lecture de ce qui précède. On peut préparer un tel mélange, par exemple, en soumettant les fractions en C₅ et C₆ d'une

huile obtenue à titre de sous-produit par le thermo-craquage à haute température d'un naphta ou d'un produit analogue, à un traitement par la chaleur du type mentionné plus haut pour convertir le cyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène, l'isoprène, le pipérylène et les produits analogues contenus dans les fractions en leurs homodimères, homotrimères, codimères et cotrimères en mélange et en éliminant ensuite par distillation la majeure partie des ingrédients qui n'ont pas réagi tels que les oléfines en C₅ et les paraffines en C₅ pour obtenir une fraction concentrée contenant les ingrédients (A) et (B) dans un rapport pondéral de 20-38 : 80-62 pour utilisation comme matière mixte de départ dans la production de la résine de copolymère (1).

On peut obtenir la résine de copolymère (1) en copolymérisant les monomères polymérisables précités dans les rapports indiqués en présence ou en l'absence d'un catalyseur. Si l'on effectue la copolymérisation sans catalyseur, on peut chauffer le mélange spécifié des ingrédients (A) et (B) à une température de 200 à 330°C pendant une durée de 0,5 à 15 heures, de préférence de 1 à 7 heures, pour obtenir une résine de copolymère (1), alors que si l'on utilise un catalyseur pour la réaction de copolymérisation, on peut effectuer la réaction à une température de -30 à 100°C et de préférence, de 0 à 50°C pendant une durée de dix minutes à 20 heures et de préférence, de 1 à 15 heures. Le catalyseur utilisé dans un tel cas peut être du type Friedel-Crafts, tel que le trifluorure de bore, son complexe avec le phénol, l'éther ou l'acide acétique et le chlorure d'aluminium. On peut utiliser le catalyseur à raison de 0,1 à 10 % et de préférence, de 0,3 à 3 % par rapport au poids total des monomères.

Dans la réaction de copolymérisation selon l'invention, il n'est pas indispensable d'employer un solvant mais il est souhaitable d'effectuer la réaction en présence d'un solvant pour faciliter le contrôle de la réaction. Les solvants utilisés comprennent divers solvants hydrocarbonés inertes et notamment le pentane, l'hexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le xylène, le cyclohexane, le méthylcyclohexane et le diméthylcyclohexane.

On peut hydrogéner la résine de copolymère (1) par un procédé connu quelconque utilisé pour hydrogéner les résines de pétrole ordinaires et les résines du type cyclopentadiène. Dans la réaction d'hydrogénation, on peut utiliser ou bien une huile de polymère à partir de laquelle la résine de copolymère (1) doit être obtenue, ou bien la résine de copolymère elle-même (1). On étudiera plus loin l'hydrogénation de façon plus détaillée.

On dissout la résine de copolymère (1) par exemple dans un solvant hydrocarboné tel que l'hexane, l'heptane, l'octane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, la décaline, le benzène, le toluène ou le xylène, puis on chauffe

à une température de 0 à 350°C et de préférence, de 150 à 260°C sous une pression d'hydrogène comprise entre la pression atmosphérique et une pression manométrique de $200 \cdot 10^5$ Pa en présence d'au moins un métal actif, sans support ou sur un support solide tel que l'alumine, la silice-alumine ou la terre d'infusoires, le
5 métal étant choisi parmi les métaux du Groupe VIII de la Classification périodique des éléments, par exemple le nickel, le palladium, le ruthénium, le rhodium, le cobalt et la platine, les métaux du Groupe VI tels que le tungstène, le chrome et le molybdène, les métaux du Groupe VII, tels que le rhénium et le manganèse, ainsi que le cuivre ou similaire, pour obtenir ainsi une résine de copolymère hydrogénée
10 (2) qu'on peut employer pour la préparation des compositions adhésives thermo-fusibles selon l'invention.

Pour la mise en oeuvre de l'invention, il est indispensable que la résine de copolymère hydrogénée (2) ait un point de ramollissement de 60 à 130°C, de préférence de 80 à 110°C. Si l'on utilise une telle résine dont le point de
15 ramollissement est inférieur au minimum indiqué, pour la préparation d'une composition adhésive thermo-fusible, l'adhésivité de la composition est insuffisante étant donné que la force de cohésion diminue ; si d'autre part le point de ramollissement de la résine dépasse le maximum indiqué, la composition adhésive résultante présente une adhésivité réduite lors de son utilisation étant donné que
20 l'effet d'adhésivité de la résine elle-même diminue.

Le composant (II) utilisé selon l'invention est au moins un élément choisi parmi les copolymères du type éthylène et les cires. Les copolymères du type éthylène sont des copolymères d'éthylène avec un composé vinylique polaire et le plus souvent, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle ou d'éthylène
25 lène et d'un ester acrylique ou méthacrylique. Les copolymères du type éthylène contenant de 5 à 25 moles % d'un composé polaire peuvent être utilisés. En outre, les cires utilisées sont les cires de pétrole, par exemple une cire de paraffine ainsi que les cires microcristallines, les cires naturelles et les cires synthétiques telles que la cire de polyéthylène, la cire de polypropylène, la cire de
30 Fischer-Tropsch et la cire oxydée.

On prépare les compositions adhésives thermo-fusibles selon l'invention en mélangeant la résine hydrogénée (2) à titre de résine d'adhésivité avec le copolymère du type éthylène et/ou la cire en qualité de matière de base. On peut mélanger la résine (2) et la matière de base (copolymère et/ou cire) ensemble dans
35 des rapports très variés. En général, on peut mélanger 20 à 300 parties en poids de résine hydrogénée (2) avec 10 à 400 parties en poids de cire et/ou 100 parties en poids du copolymère du type éthylène. Eventuellement, on peut incorporer dans la composition adhésive thermo-fusible de 0 à 5 parties en poids d'une colophane, de son dérivé, d'une résine de terpène, d'une résine aromatique de pétrole, d'une

autre résine d'adhésivité, de carbonate de calcium, d'oxyde de titane, de talc, d'argile et/ou d'autres charges, de 0 à 5 parties en poids d'un anti-oxydant, de 0 à 20 parties en poids d'un plastifiant, de 0 à 20 parties en poids d'un pigment etc. Si l'on doit utiliser la composition adhésive obtenue
5 comme un adhésif pour le papier, les pellicules plastiques, les feuilles d'aluminium ou des matières d'emballage, il est préférable que l'adhésif contienne une proportion relativement faible du copolymère du type éthylène ; d'autre part, si la composition résultante doit servir au travail du bois ou à la reliure de livres, c'est-à-dire que l'adhésif doit présenter une résistance
10 de liaison relativement élevée, il est préférable d'incorporer une proportion comparativement plus importante du copolymère du type éthylène ou une proportion prépondérante du copolymère du type éthylène et de résine hydrogénée (2).

Les synthèses et les exemples suivants, dans lesquels toutes les proportions sont en poids, sauf stipulation contraire, servent à illustrer l'invention sans aucunement en limiter la portée. Dans ces exemples, les points de ramollissement, les couleurs et les indices de brome sont déterminés par les
15 procédés suivants :

Point de ramollissement : Norme Industrielle Japonaise K-2531-60
(procédé par bille et anneau)

20 Couleur : ASTM D-1544-58 T (couleur Gardner)
Indice de brome : Norme Industrielle Japonaise K-2543-65

EXEMPLES DE SYNTHESE 1 à 6 (préparation des résines pour utilisation dans les exemples)

25 Préparation de la résine de copolymère (1)

Dans chacun des exemples de synthèse 1 à 6, on charge les matières de départ indiquées dans le tableau I dans un autoclave d'une capacité de 2 litres, on les fait réagir ensemble en atmosphère d'azote dans des conditions de polymérisation indiquées dans le tableau I pour obtenir une solution de polymère puis on élimine par distillation les matières de départ qui n'ont pas
30 réagi, les polymères de qualité médiocre et le xylène de la solution de polymère ainsi obtenue, de manière à obtenir les résines de copolymères (1) -1, (1) -2, (1) -3, (1) -4, (1) -5 et (1) -6.

35 Exemple de synthèse comparatif 1

On charge 300 parties de dicyclopentadiène et 700 parties de xylène dans un autoclave de 2 litres et on fait réagir à 260°C pendant deux heures dans une atmosphère d'azote ; on obtient ainsi une solution de polymère qu'on débarrasse par distillation des matières n'ayant pas réagi, des polymères de

mauvaise qualité et du xylène, pour obtenir une résine (3)-1. Les propriétés de la résine ainsi obtenues sont indiquées dans le tableau I.

Exemple de synthèse comparatif 2

5 On introduit dans un autoclave d'une capacité de 2 litres, 150 parties de dicyclopentadiène et 850 parties d'un codimère cyclopentadiène-isoprène et on les fait réagir ensemble à 260°C pendant 7 heures dans une atmosphère d'azote ; on obtient ainsi une solution de polymère qu'on débarrasse par distillation des matières qui n'ont pas réagi et des polymères de mauvaise qualité pour
10 obtenir une résine (3)-2.

Exemple de synthèse comparatif 3

15 On charge dans un autoclave d'une capacité de 2 litres, 500 parties de dicyclopentadiène, 250 parties d'un codimère cyclopentadiène-isoprène et 250 parties d'un copolymère cyclopentadiène-pipérylène, on fait réagir à 260°C pendant cinq heures, puis on débarrasse le mélange résultant des matières qui n'ont pas réagi pour obtenir ainsi une résine (3)-3.

Les résines obtenues dans les exemples comparatifs de synthèse possèdent les propriétés indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I

Matières de départ	Ingrédient (A)	Ingrédient (B)	Résine de copolymère	Exemple de synthèse									Exemple comparatif de synthèse		
				1	2	3	4	5	6	1	2	3			
				(1)-1	(1)-2	(1)-3	(1)-4	(1)-5	(1)-6	(3)-1	(3)-2	(3)-3			
	DCPD (Parties)			250	330	350	350	350	320	340	300	150	500		
	CPD-ISP (codimère) (Parties)			570	500	0	420	0	0	430	0	850	250		
	CPD-PPL (codimère) (Parties)			180	140	0	230	0	0	100	0	0	250		
	CPD-ISP-PPL (cotrimère) (Parties)			0	0	0	0	650	90	0	0	0	0		
	ISP-PPL (codimère) (Parties)			0	0	650	0	0	0	0	0	0	0		
	Autres			0	30	0	0	30	40	0	0	0	0		
	Solvant	Xylène		0	0	0	0	0	0	0	700	0	0		
	Conditions de polymérisation	Temp. (°C) Durée (h.)		280 5	260 5	260 5	260 5	260 5	260 1,5	260 5	260 2	260 7	260 5		
	Propriétés de la résine de copolymère	Rendement en résine (%) Point de ramollissement (°C) Indice de brome Couleur (Gardner) à l'état fondu		45,2 94,0 118 6	46,6 96,0 120 5	33,1 104,0 134 11	54,5 101,5 113 8	58,0 102,0 98 8	56,0 104,0 110 8	76,1 129,0 114 10	13,5 35,0 126 8	52,0 105,0 120 8			

Note DCPD : Dicyclopentadiène
PPL : Pipérylène
CPD : Cyclopentadiène
ISP : Isoprène

Autres : les tétramères et polymères supérieurs obtenus quand on traite par la chaleur CPD, ISP, PPL et similaire.

Préparation de résine hydrogénée (2)

On soumet chacune des résines ((1)-1 à (1)-6 et (3)-1 à (3)-3) obtenues dans les exemples de synthèse 1 à 6 et les exemples comparatifs de synthèse à une hydrogénation dans des conditions opératoires indiquées dans le tableau II, comme précisé ci-après.

On charge dans un autoclave d'une capacité de 500 ml muni d'un agitateur, 100 g de chacune de ces neuf résines, 100 g de méthylcyclohexane à titre de solvant et 3 g de catalyseur au nickel résistant au soufre (N-113 produit par Nikki Chemical Co., Ltd.) ; on soumet l'ensemble à une réaction d'hydrogénation pour obtenir ainsi un mélange de réaction qu'on refroidit, qu'on extrait de l'autoclave, qu'on filtre pour éliminer le catalyseur et qu'on distille pour éliminer le solvant, ce qui donne les résines hydrogénées (2)-1 à (2)-6 et (4)-1 à (4)-3.

TABLEAU II

	Résine hydrogénée selon l'invention						Résine hydrogénée comparative		
	(2)-1	(2)-2	(2)-3	(2)-4	(2)-5	(2)-6	(4)-1	(4)-2	(4)-3
Résine hydrogénée	(2)-1	(2)-2	(2)-3	(2)-4	(2)-5	(2)-6	(4)-1	(4)-2	(4)-3
Résine de copolymère de départ utilisée pour l'hydrogénation	(1)-1	(1)-2	(1)-3	(1)-4	(1)-5	(1)-6	(3)-1	(3)-2	(3)-3
Temp. (°C)	250	250	260	250	260	250	250	230	250
Durée (h.)	3	3	5	3	5	3	3	3	3
Pression manométrique (Pa)	$70 \cdot 10^5$	$70 \cdot 10^5$	$70 \cdot 10^5$	$70 \cdot 10^5$	$50 \cdot 10^5$	$50 \cdot 10^5$	$50 \cdot 10^5$	$70 \cdot 10^5$	$50 \cdot 10^5$
Point de ramollissement (°C)	98,0	100,0	100,0	108,0	106,0	101,0	132,0	33,0	103,0
Indice de brome	4	4	3	4	5	5	5	4	4
Couleur (Gardner) à l'état fondu	Pas plus de 1	Pas plus de 1	Pas plus de 1	Pas plus de 1	Pas plus de 1	Pas plus de 1	1	Pas plus de 1	Pas plus de 1

EXEMPLES 1 à 6 et exemples comparatifs 1 à 3(Préparation et propriétés des compositions adhésives thermo-fusibles)

5 On fait fondre pour former un mélange homogène, 40 parties de chacune des résines hydrogénées (2)-1 à (2)-6 et (4)-1 à (4)-3 obtenues dans les exemples de synthèse et les exemples comparatifs de synthèse, 40 parties d'un copolymère éthylène-acétate de vinyle (marque déposée "EVA FLEX" de Mitsui Polychemical Co., Ltd), 20 parties d'une cire de paraffine (63°C) et 0,5 partie d'un anti-oxydant [2,6 -di-t-butyl-p-crésol (DBPC)], pour obtenir ainsi des compositions adhésives thermo-fusibles. On utilise les compositions ainsi obtenues et on détermine leur résistance au décollage comme indication de la force de la liaison. Pour ce test on procède comme suit.

10 * On introduit 5 g de chaque composition adhésive ainsi obtenue entre des feuilles d'aluminium ayant 150 mm de largeur, 200 mm de longueur et 0,2 mm d'épaisseur et on moule pendant trois minutes à 180°C sous une pression de 150.10⁵ Pa, pour obtenir ainsi des éprouvettes ayant chacune 25 mm de largeur et 0,2 mm d'épaisseur, ces éprouvettes étant alors soumises à l'essai de décollage du type T selon ASTM D 1876-61 T pour mesurer la résistance au décollage A₀/A₀. Les résultats sont indiqués dans le tableau III.

TABLEAU III

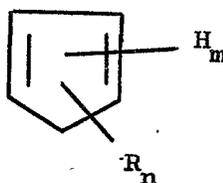
	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6	Exemple comp. 1	Exemple comp. 2	Exemple comp. 3
Résine hydrogénée utilisée	(2)-1	(2)-2	(2)-3	(2)-4	(2)-5	(2)-6	(4)-1	(4)-2	(4)-3
Al/Al (résistance au décollement)	1700	1650	1650	1200	1300	1500	700	600	850

Comme il ressort à l'examen de ce tableau III, les compositions adhésives selon les exemples 1 à 6 font preuve d'une haute résistance au décollage. D'autre part, l'exemple comparatif 1 montre que l'utilisation de la résine hydrogénée (4)-1 préparée à partir de l'homopolymère de dicyclopentadiène ne permet pas l'obtention d'une force de liaison satisfaisante ; l'exemple comparatif 2 montre que l'utilisation d'une proportion excessive de l'ingrédient (B) se traduit par la production d'une résine (3)-2 dont le point de ramollissement est trop bas et l'utilisation de sa résine hydrogénée (4)-2 donne une composition adhésive dont la force de liaison n'est pas satisfaisante ; l'exemple comparatif 3 indique que l'utilisation de la résine hydrogénée (4)-3 préparée en hydrogénant la résine (3)-3 avec utilisation de l'ingrédient (B) en une proportion plus faible que celle précisée dans l'invention, a pour effet la production d'une composition adhésive dont la force de liaison n'est pas satisfaisante lorsqu'on la compare aux compositions selon l'invention (exemples 1 à 6).

REVENDICATIONS

1. Composition adhésive thermo-fusible, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 5 (I) une résine hydrogénée (2) ayant un point de ramollissement compris entre 60 et 130°C, préparée par hydrogénation d'une résine de copolymère (1) obtenue par copolymérisation de 20 à 38 parties en poids d'au moins un ingrédient (A) choisi dans le groupe comprenant des composés cycliques à cinq mail-
10 Diels-Alder, ces composés cycliques à cinq maillons répondant à la formule générale :



dans laquelle H représente un atome d'hydrogène, R est un radical alkyle de 1
20 à 3 atomes de carbone et \underline{m} et \underline{n} sont chacun égal à zéro ou à un nombre entier au moins égal à 1, la somme $\underline{m} + \underline{n}$ étant égale à 6, avec 80 à 62 parties en poids d'au moins un ingrédient (B) choisi parmi les homodimères, homotrimères, codi-
25 mères et cotrimères d'au moins un diène (à l'exclusion de tels dimères et trimères couverts par l'ingrédient (A)) choisi parmi lesdits composés cycliques à cinq maillons, l'isoprène et le pipérylène ; et

(II) au moins un élément choisi parmi les copolymères du type éthylène et les cires.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend, en poids, 20 à 300 parties de la résine hydrogénée (2) et au moins un
30 élément choisi dans le groupe comprenant 100 parties du copolymère du type éthylène de 10 à 400 parties de cire.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'ingrédient (A) est le cyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène, le dicyclo-
35 pentadiène, un codimère cyclopentadiène-méthylcyclopentadiène, le tricyclopentadiène ou un mélange de ceux-ci.

4. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'ingrédient (B) est un dimère ou un trimère d'isoprène, un dimère ou un trimère de pipérylène, un codimère ou un cotrimère d'isoprène et de pipérylène, un codi-
mère ou un cotrimère d'isoprène et de cyclopentadiène, un codimère ou un cotri-

mère de pipérylène et de cyclopentadiène, un cotrimère d'isoprène, pipérylène et cyclopentadiène ou un mélange de ceux-ci.

5 5. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'ingrédient (B) est un dimère ou un trimère d'isoprène, un dimère ou un trimère de pipérylène, un codimère ou un cotrimère d'isoprène et de pipérylène, un codimère ou un cotrimère de pipérylène et de cyclopentadiène, un cotrimère d'isoprène, pipérylène et cyclopentadiène ou un mélange de ceux-ci.

10 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le copolymère du type éthylène est un copolymère d'éthylène et d'un composé vinylique polaire et en ce que la cire est une cire de pétrole, une cire naturelle ou une cire synthétique.

15 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le composé vinylique polaire est l'acétate de vinyle, un ester d'acide acrylique ou un ester d'acide méthacrylique et en ce que la cire de pétrole est une cire de paraffine ou une cire microcristalline, alors que la cire synthétique est une cire de polyéthylène, une cire de polypropylène, une cire Fischer-Tropsch ou une cire oxydée.