

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 décembre 2011 (01.12.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/148111 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B24D 3/20 (2006.01) *C08G 63/676* (2006.01)
B24D 3/28 (2006.01) *C08G 69/44* (2006.01)
C08G 63/52 (2006.01) *C09J 167/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2011/051213

(22) Date de dépôt international :

27 mai 2011 (27.05.2011)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1054156 28 mai 2010 (28.05.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :

SAINT-GOBAIN RECHERCHE [FR/FR]; 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :

JASINSKA, Lidia [PL/PL]; Ul. Wladyslawa Cieszynskiego 17/6, PL-80809 Gdansk (PL). **KONING, Cornelis Eme** [NL/NL]; Sperwerdreef 7, NL-6446 DJ Brunssum (NL). **ARNAUD, Alix** [FR/FR]; 57 Avenue de la République, F-92120 Montrouge (FR). **HOUGA,**

Clément [FR/FR]; 4 rue Pierre Le Frapper, F-78800 Houilles (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) :

AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) :

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) **Title** : ADHESIVE COMPOSITION CONTAINING A WATER-SOLUBLE OR WATER-DISPERSIBLE UNSATURATED POLYESTER AND AN ETHYLENE-UNSATURATED MONOMER, AND USES THEREOF

(54) **Titre** : COMPOSITION ADHESIVE RENFERMANT UN POLYESTER INSATURE HYDROSOLUBLE OU DISPERSABLE DANS L'EAU ET UN MONOMERE ETHYLENIQUEMENT INSATURE, ET UTILISATIONS.

(57) **Abstract** : The present invention relates to an adhesive composition which contains at least one water-soluble or water-dispersible unsaturated polyester and at least one ethylene-unsaturated monomer. Specifically, said unsaturated polyester is obtained by co-polymerisation of (A) at least one monomeric or oligomeric polyol, (B) at least one unsaturated polycarboxylic acid or one unsaturated acid anhydride and (C) at least one water-soluble polymer containing at least two hydroxyl, amine and/or epoxy reactive functions. The invention also relates to the use of said composition for bonding elements of natural or synthetic materials, in particular abrasive particles, glass or rock fibre and spun glass.

(57) **Abrégé** : La présente invention se rapporte à une composition adhésive renfermant au moins un polyester insaturé hydrosoluble ou dispersable dans l'eau et au moins un monomère éthyléniquement insaturé. Plus précisément, ledit polyester insaturé est obtenu par co-polymérisation (A) d'au moins un polyol monomérique ou oligomérique, (B) d'au moins un acide polycarboxylique insaturé ou un anhydride d'acide insaturé et (C) d'au moins un polymère hydrosoluble renfermant au moins deux fonctions réactives hydroxyle, amine et/ou epoxy. Elle a également pour objet l'utilisation de ladite composition pour lier ensemble des éléments de matière naturelle ou synthétique, notamment des particules abrasives, des fibres de verre ou de roche et des fils de verre.



WO 2011/148111 A1

**COMPOSITION ADHESIVE RENFERMANT UN POLYESTER INSATURE
HYDROSOLUBLE OU DISPERSABLE DANS L'EAU ET UN MONOMERE
ETHYLENIQUEMENT INSATURE, ET UTILISATIONS**

5

L'invention se rapporte au domaine des liants destinés à lier ensemble des éléments en matière naturelle ou synthétique, notamment minéraux, tels que des particules abrasives, des fibres de verre ou de roche, et des fils de verre.

10

L'invention concerne plus particulièrement une composition adhésive qui renferme au moins un polyester insaturé hydrosoluble ou dispersable dans l'eau et au moins un monomère éthyléniquement insaturé.

15

Il est connu d'utiliser pour la fabrication de produits minéraux incorporant des particules, des fibres ou des fils minéraux des résines thermodurcissables à base de formaldéhyde, notamment des résines urée-formaldéhyde, mélamine-formaldéhyde et phénol-formaldéhyde. Ces résines présentent une bonne aptitude à réticuler, sont solubles dans l'eau, possèdent une bonne affinité pour les minéraux et sont relativement peu coûteuses.

20

Il subsiste cependant dans ces résines une proportion variable de formaldéhyde libre qui peut persister dans le produit final. Or, on sait que le formaldéhyde peut s'avérer préjudiciable pour les opérateurs sur lignes industrielles, les consommateurs finaux et l'environnement.

25

La réglementation en matière d'émissions de formaldéhyde devenant de plus en plus contraignante oblige les fabricants de produits minéraux à rechercher des solutions alternatives aux résines précitées.

30

La présente invention a pour but de proposer une composition adhésive ne contenant pas de formaldéhyde, apte à lier entre eux des éléments constitués de matières naturelles ou synthétiques, notamment minérales, en particulier des particules abrasives, des fibres de verre ou de roche et des fils de verre.

La composition adhésive conforme à la présente invention est une composition aqueuse qui contient au moins un polyester insaturé hydrosoluble ou dispersable dans l'eau et au moins un monomère éthyléniquement insaturé,

ledit polyester insaturé étant obtenu par co-polymérisation (A) d'au moins un polyol monomérique ou oligomérique, (B) d'au moins un acide polycarboxylique insaturé ou un anhydride d'acide insaturé et (C) d'au moins un polymère hydrosoluble renfermant au moins deux fonctions réactives hydroxyle, amine et/ou epoxy.

Par « composition aqueuse » on entend une composition qui renferme au moins 20 % en poids d'eau, de préférence au plus 70 % et mieux encore de 40 à 60 %.

Dans le but d'améliorer la dispersion du polyester insaturé et/ou du monomère éthyléniquement insaturé, on peut substituer une partie de l'eau par un solvant organique, par exemple le tétrahydrofurane (THF) ou le méthyltétrahydrofurane.

La proportion d'eau remplacée par le solvant est au plus égale à 50 % en poids, de préférence au plus 30 % et avantageusement au plus 20 %.

Le polyol (A) conforme à la présente invention comprend au moins deux fonctions hydroxyles aptes à réagir avec les fonctions carboxyliques portées par l'acide polycarboxylique insaturé précité ou obtenues par l'hydrolyse de l'anhydride d'acide insaturé. De préférence, le polyol comprend au plus 35 fonctions hydroxyles, et avantageusement au plus 15.

Le polyol est un polyol monomérique ou oligomérique, c'est-à-dire comprenant au plus 10 résidus de monomères polyols, de préférence au plus 4.

De préférence, le polyol (A) est choisi parmi les polyols provenant d'une source renouvelable, notamment obtenus à partir de végétaux, tels que les saccharides, ou générés par fermentation de matières végétales, tels que le 1,3-propanediol et le 1,4-butanediol.

A titre d'exemple de saccharides, on peut citer les monosaccharides, de préférence renfermant 3 à 8 atomes de carbone, en particulier les hexoses tels que le glucose, le mannose, le galactose, les dérivés de ces hexoses sous la forme d'alcools alicycliques et les dérivés de ces alcools alicycliques, tels que l'isosorbide, et les oligosaccharides tels que le maltose, le cellobiose, le lactose, le sucrose, le tréhalose, le raffinose, le stachyose et les dextrines. Le saccharide préféré est l'isosorbide.

L'acide polycarboxylique insaturé (B) comprend au moins deux fonctions carboxyliques, de préférence au plus quatre, et avantageusement au plus trois fonctions carboxyliques, et au moins une insaturation éthylénique.

A titre d'exemples d'acide polycarboxylique insaturé (B), on peut citer
5 les acides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, tels que l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide traumatique, l'acide mésaconique, l'acide citraconique et l'acide aconitique, les acides cycliques tels que l'acide 2,5-furane dicarboxylique (acide déhydromucique) et les acides aromatiques tels que phtalique, l'acide tétrahydrophtalique, l'acide isophtalique, l'acide
10 téréphtalique, l'acide trimésique ou l'acide pyromellitique.

L'acide polycarboxylique insaturé (B) peut également être obtenu à partir de l'anhydride d'acide insaturé correspondant qui, par hydrolyse, génère les fonctions carboxyliques. L'anhydride d'acide insaturé est par exemple l'anhydride maléique.

15 De préférence, l'acide polycarboxylique insaturé (B) et l'anhydride d'acide insaturé sont monomériques.

Le polymère (C) est hydrosoluble et permet donc d'introduire des segments hydrophiles dans le co-polyester, ce qui lui confère une meilleure solubilité dans les solvants polaires tels que l'eau.

20 Comme indiqué précédemment, le polymère (C) contient au moins deux fonctions hydroxyle, amine et/ou epoxy.

Le polymère (C) est choisi dans le groupe constitué par les poly(oxyalkylènes), par exemple les polyéthylène glycols et les polyéthylène-propylène glycols pouvant porter une ou plusieurs fonctions amines
25 supplémentaires, les polyvinylpyrrolidones, les polyéthylèneimines et les polyoxazolines. Le polymère (C) comprend au moins 4 unités monomères.

Lorsque le polymère (C) est un polyol, celui-ci est nécessairement différent du polyol (A).

De préférence, le polyéthylène glycol a une masse molaire inférieure ou
30 égale à 600 g/mole et avantageusement supérieure ou égale à 200 g/mole.

Le rapport du nombre d'équivalent de fonctions hydroxyle, amine et epoxy) au nombre d'équivalent de fonctions carboxyliques varie de 1,01/1 à 2/1, de préférence 1,05/1 à 1,5/1 et mieux encore 1,10/1 à 1,2/1.

De préférence, le pourcentage du nombre d'unités monomères du polymère (C) au nombre total d'unités monomères du polyol (A) et du polymère (C) varie de 70 à 95 % et de préférence 70 à 85 %.

La réaction de co-polymérisation du polyol monomérique ou oligomérique (A), de l'acide polycarboxylique insaturé ou de l'anhydride d'acide insaturé (B) et du polymère hydrosoluble (C) est effectuée de préférence en présence d'un catalyseur, par exemple le n-butoxyde de titane (IV). Ledit agent est généralement ajouté en une quantité représentant 0,005 à 4 % en mole du composé (B) et de préférence 0,01 à 1 %.

10 Eventuellement, un agent antioxydant peut être introduit dans le milieu de polymérisation, par exemple le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-ter-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène, en une quantité au plus égale à 1 % du poids total de l'acide polycarboxylique insaturé et de l'anhydride d'acide insaturé (B).

La co-polymérisation est généralement effectuée à une température qui varie de 140 à 230°C, de préférence 150 à 220°C, et avantageusement 160 à 210°C. A titre d'exemple, la co-polymérisation peut être effectuée en plusieurs étapes, notamment selon le cycle thermique suivant : 160°C pendant 1 à 15 heures, 210°C pendant 2 à 10 heures à la pression atmosphérique et 210°C pendant 1 à 5 heures sous une pression réduite, de l'ordre de 3 à 5 mbar. Le cycle thermique préféré est 160°C pendant 1 à 10 heures, 210°C pendant 2 à 20 heures à la pression atmosphérique et 210°C pendant 1 à 4 heures sous une pression réduite.

Le co-polyester insaturé conforme à l'invention est solide à la température ambiante (de l'ordre de 20°C) et peut être facilement solubilisé ou dispersé dans l'eau. Le co-polyester est également soluble dans les solvants organiques, notamment dans le chloroforme.

Le co-polyester insaturé préféré est un polymère obtenu par co-polymérisation d'isosorbide, d'anhydride maléique et de polyéthylène glycol.

Comme déjà mentionné, la composition adhésive conforme à l'invention comprend au moins un monomère éthyléniquement insaturé utilisé en tant qu'agent de réticulation du co-polyester.

Le monomère éthyléniquement insaturé utilisé en tant qu'agent de réticulation du co-polyester est généralement choisi parmi le groupe constitué

par les acides (méth)acryliques et les (méth)acrylates, en particulier le 2-hydroxyéthyl méthacrylate, le méthacrylamide, la N-vinylpyrrolidone et les acides carboxyliques insaturés, notamment les polyacides carboxyliques insaturés mentionnés précédemment, en particulier l'acide itaconique et l'acide
5 citraconique, ou leurs anhydrides, en particulier l'anhydride maléique.

Le monomère éthyléniquement insaturé est de préférence soluble dans l'eau.

Le monomère éthyléniquement insaturé est ajouté à la composition aqueuse adhésive dans des proportions telles que le rapport pondéral du
10 monomère insaturé au co-polyester varie de 1/10 à 1/1, de préférence 1/3 à 1/1.

Un initiateur de radicaux libres peut être introduit dans la composition aqueuse adhésive afin d'amorcer la réticulation. A titre d'exemple, on peut citer les peroxydes, notamment le peroxyde de 2-butanone, les persulfates et
15 l'azobisisobutyronitrile (AIBN). La quantité dudit initiateur représente généralement 0,5 à 2 % du poids total du co-polyester insaturé et du monomère éthyléniquement insaturé.

La réticulation de la composition aqueuse adhésive est effectuée à une température qui varie de 50 à 180°C, de préférence 60 à 150°C, pendant une
20 durée qui peut varier de 5 minutes à 6 heures, de préférence 15 minutes à 2 heures.

Le co-polyester réticulé est un polymère amorphe qui, par conséquent, ne présente pas de point de fusion.

Ledit co-polyester réticulé présente une stabilité thermique suffisante
25 pour les applications visées.

La composition adhésive aqueuse conforme à la présente invention peut être utilisée pour lier tout type d'éléments composés de matière naturelle ou synthétique, en particulier des éléments minéraux tels que des particules abrasives, des fibres de verre ou de roche et des fils de verre, notamment en
30 vue de réaliser des voiles et des tissus.

La composition adhésive aqueuse selon l'invention est tout particulièrement destinée à être utilisée pour fabriquer des articles abrasifs appliqués (« coated abrasives » en anglais), notamment des abrasifs dont le

support est constitué d'un papier ou d'un tissu à base de coton, de polyester ou d'un mélange de coton et de polyester. Ces articles abrasifs constituent un autre objet de l'invention.

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention sans toutefois
5 la limiter.

Dans ces exemples :

- la masse molaire (en g/mole) est déterminée par chromatographie par perméation de gel utilisant une colonne de silice modifiée (PFG[®] commercialisée par PSS), du 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) en tant
10 qu'éluant et des étalons de polyméthacrylates de méthyle de masse molaire donnée;

- l'indice de polydispersité est le rapport de la masse molaire en masse (M_w) à la masse molaire en nombre (M_n);

- le nombre d'iode (en g I₂/100 g de co-polyester) est mesuré par
15 titration dans la N-méthyl-pyrrolidone. Il est représentatif du taux d'insaturation dans le co-polyester;

- la stabilité thermique du produit réticulé est évaluée en mesurant la température correspondant à une perte de masse de 10 %;

- la fraction soluble du produit réticulé (en %) dans le chloroforme et
20 l'eau est mesurée par pesée;

- la température de transition vitreuse (Tg) est mesurée par DSC (« Differential Scanning Calorimetry»), à la vitesse de 10°C/min sous azote.

EXEMPLE 1

a) synthèse du co-polyester isosorbide-anhydride maléique-
25 polyéthylène glycol

Dans un ballon équipé d'une colonne Vigreux et d'un condenseur Dean-Stark, on introduit 5,85 g (0,04 mole) d'isosorbide, 4,13 g (0,042 mole) d'anhydride maléique, 5,05 g (0,0084 mole) de polyéthylène glycol ($M_n = 600$ g/mole) et 0,04 g ($5,16 \times 10^{-5}$ mole) de 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-ter-butyl-
30 4-hydroxy-benzyl)benzène.

Le ballon est chauffé à 160°C jusqu'à l'obtention d'un mélange réactionnel uniforme.

On ajoute ensuite 3,3 mg de n-butoxyde de titane (IV) dans 1,5 g de toluène. On place le mélange réactionnel sous atmosphère d'argon et on chauffe à 210°C pendant 3 heures. La réaction est poursuivie pendant 3 heures supplémentaires à 210°C sous pression réduite (3-5 mbar).

5 Après refroidissement à la température ambiante, le mélange réactionnel est dissous dans du chloroforme et précipité dans du méthanol à environ 10°C. Le mélange est ensuite filtré, lavé plusieurs fois et séché sous vide à 85-90°C.

10 Le co-polyester présente une masse molaire en nombre (Mn) égale à 4400 g/mole, un indice de polydispersité égal à 4,5, un nombre d'iode égal à 50 g I₂/100 g et une température de transition vitreuse Tg égale à -17°C.

Le rendement de la réaction est égal à 87 %.

b) réticulation du co-polyester

15 Dans un ballon tricol, on introduit 18,3 g d'eau, 10 g du co-polyester obtenu à l'étape a) et 5 g de 2-hydroxyéthyl-méthacrylate (HEMA), de N-vinylpyrrolidone (NPV) ou méthacrylamide (Mam).

Le rapport pondéral du co-polyester au monomère éthyléniquement insaturé est égal à 2/1.

20 On chauffe le mélange à 50°C et on ajoute 0,2 g de peroxyde de 2-butanone. Après homogénéisation complète du mélange, on arrête le chauffage.

Le mélange est déposé sur un substrat plan (en verre ou en aluminium) et réticulé pendant 15 minutes à 85°C puis 12 heures à 115°C.

Les caractéristiques du produit réticulé sont données dans le tableau 1.

25 **EXEMPLE 2**

30 On procède dans les conditions de l'exemple 1 en présence des composés suivants : 3,37 g (0,023 mole) d'isosorbide, 4,13 g (0,042 mole) d'anhydride maléique, 5,04 g (0,025 mole) de polyéthylène glycol (Mn = 200 g/mole), 0,04 g ($5,16 \times 10^{-5}$ mole) de 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-ter-butyl-4-hydroxy-benzyl)benzène et 2,75 mg de n-butoxyde de titane (IV) dans 1,2 g de toluène.

Le co-polyester obtenu à l'étape a) présente une masse molaire en nombre (M_n) égale à 3200 g/mole, un indice de polydispersité égal à 2,1, un nombre d'iode égal à 66 g I_2 /100 g et une transition vitreuse T_g égale à -20°C .

Les caractéristiques du produit réticulé sont données dans le tableau 1.

5

Tableau 1

Ex.	Monomère insaturé	Stabilité thermique ($^\circ\text{C}$)	Fraction soluble (%)	
			chloroforme	eau
1.1	HEMA	280,7	5,0	7,7
1.2	Mam	265,4	5,4	13,3
1.3	NVP	258,7	1,2	9,1
2.1	Mam	267,4	19,5	19,9

10

EXEMPLE 3

Les compositions adhésives 1.1 à 1.3 et 2.1 sont utilisées pour fabriquer des papiers adhésifs.

Les compositions adhésives ont une durée de vie d'au moins 24 heures (viscosité stable durant cette période).

On applique une première couche de la composition adhésive (épaisseur : 150 μm) et on répartit ensuite des grains abrasifs de manière homogène sur ladite couche. L'ensemble est chauffé à 85°C pendant 15 minutes. On observe une bonne adhésion de la couche d'adhésif sur le papier et un bon ancrage des grains abrasifs (ceux-ci ne se détachent pas lorsqu'ils sont soumis au test consistant à passer la main à la surface des grains).

On applique une deuxième couche de la composition adhésive afin de recouvrir les grains abrasifs et on traite l'ensemble à 60°C pendant 50 minutes. Le papier abrasif obtenu avec chacune des compositions adhésives testées est dénué de pégosité.

25

Le papier abrasif obtenu subit ensuite un traitement thermique supplémentaire (post-cuisson) à 120°C pendant 2 heures.

On constate que la deuxième couche d'adhésif adhère correctement à la première couche, recouvre les grains abrasifs de manière satisfaisante et les
5 maintient efficacement.

De plus, le test de pelage manuel du papier abrasif montre une rupture cohésive dans le papier avec toutes les compositions adhésives testées, ce qui dénote une très bonne adhésion de la composition adhésive au support.

REVENDEICATIONS

1. Composition adhésive aqueuse, notamment destinée à lier des éléments composés de matière naturelle ou synthétiques, **caractérisée en ce qu'elle** contient au moins un polyester insaturé hydrosoluble ou dispersable dans l'eau et au moins un monomère éthyléniquement insaturé, ledit polyester insaturé étant obtenu par co-polymérisation (A) d'au moins un polyol monomérique ou oligomérique, (B) d'au moins un acide polycarboxylique insaturé ou un anhydride d'acide insaturé et (C) d'au moins un polymère hydrosoluble renfermant au moins deux fonctions réactives hydroxyle, amine et/ou epoxy.

2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** renferme au moins 20 % en poids d'eau, de préférence au plus 70 % et mieux encore de 40 à 60 %.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le polyol comprend au plus 35 fonctions hydroxyles, de préférence au plus 15.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le polyol oligomérique comprend au plus 10 résidus de monomères polyols et de préférence au plus 4.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le polyol est choisi parmi les saccharides, le 1,3-propanediol et le 1,4-butanediol.

6. Composition selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** le saccharide est un monosaccharide, de préférence renfermant 3 à 8 atomes de carbone, en particulier un hexose ou un oligosaccharide.

7. Composition selon la revendication 6, **caractérisée en ce que** le monosaccharide est le glucose, le mannose, le galactose, un dérivé de ces hexoses sous la forme d'alcool alicyclique ou un dérivé déshydraté de cet alcool alicyclique tels que l'isosorbide, et l'oligosaccharide est le maltose, le cellobiose, le lactose, le sucrose, le tréhalose, le raffinose, le stachyose ou une dextrine.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que** l'acide polycarboxylique insaturé comprend au moins deux fonctions

carboxyliques, de préférence au plus quatre, et avantageusement au plus trois fonctions carboxyliques, et au moins une insaturation éthylénique.

5 **9.** Composition selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** l'acide polycarboxylique insaturé est un acide aliphatique, linéaire ou ramifié, tel que l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide traumatique, l'acide mésaconique, l'acide citraconique et l'acide aconitique, un acide cyclique tel que l'acide 2,5-furane dicarboxylique (acide déhydromucique) ou un acide aromatique tels que phtalique, l'acide tétrahydrophthalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide trimésique ou l'acide pyromellitique.

10 **10.** Composition selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce que** l'acide polycarboxylique insaturé et l'anhydride d'acide insaturé sont monomériques.

15 **11.** Composition selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce que** le polymère hydrosoluble (C) est choisi dans le groupe constitué par les poly(oxyalkylènes), les polyvinylpyrrolidones, les polyéthylèneimines et les polyoxazolines.

20 **12.** Composition selon la revendication 11, **caractérisée en ce que** le polymère hydrosoluble (C) est un polyéthylène glycol ayant une masse molaire inférieure ou égale à 600 g/mole et de préférence supérieure ou égale à 200 g/mole.

13. Composition selon la revendication 11, **caractérisée en ce que** le polymère (C) comprend au moins 4 unités monomères.

25 **14.** Composition selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisée en ce que** le polyester insaturé présente un rapport du nombre d'équivalent de fonctions hydroxyle, amine et epoxy) au nombre d'équivalent de fonctions carboxyliques qui varie de 1,01/1 à 2/1, de préférence 1,05/1 à 1,5/1 et mieux encore 1,10/1 à 1,2/1.

30 **15.** Composition selon l'une des revendications 1 à 14, **caractérisée en ce que** le pourcentage du nombre d'unités monomères du polymère (C) au nombre total d'unités monomères du polyol (A) et du polymère (C) varie de 70 à 95 % et de préférence 70 à 85 %.

16. Composition selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisée en ce que** le polyester insaturé est un co-polyester d'isosorbide, d'anhydride maléique et de polyéthylène glycol.

5 **17.** Composition selon l'une des revendications 1 à 16, **caractérisée en ce que** le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi le groupe constitué par les acides (méth)acryliques et les (méth)acrylates, le méthacrylamide, la N-vinylpyrrolidone et les acides carboxyliques insaturés.

10 **18.** Composition selon la revendication 17, **caractérisée en ce que** le monomère éthyléniquement insaturé est le 2-hydroxyéthyl méthacrylate, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'anhydride maléique.

19. Composition selon l'une des revendications 1 à 18, **caractérisée en ce que** le monomère éthyléniquement insaturé est soluble dans l'eau.

15 **20.** Composition selon l'une des revendications 1 à 19, **caractérisée en ce que** le rapport pondéral du monomère éthyléniquement insaturé au co-polyester varie de 1/10 à 1/1 et de préférence 1/3 à 1/1.

21. Composition selon l'une des revendications 1 à 20, **caractérisée en ce qu'elle** contient en outre un initiateur de radicaux libres choisi parmi les peroxydes, notamment le peroxyde de 2-butanone, les persulfates et l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

20 **22.** Composition selon la revendication 21, **caractérisée en ce que** la quantité d'initiateur de radicaux libres représente 0,5 à 2 % du poids total du co-polyester insaturé et du monomère éthyléniquement insaturé.

23. Article abrasif appliqué contenant des particules abrasives liées par une composition adhésive selon l'une des revendications 1 à 22.

25 **24.** Article selon la revendication 23, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un abrasif dont le support est constitué d'un papier ou d'un tissu à base de coton, de polyester ou d'un mélange de coton et de polyester.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/051213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B24D3/20 B24D3/28 C08G63/52 C08G63/676 C08G69/44
 C09J167/06
 ADD.
 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)
 C09J C08G B25D B24D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 343 761 A1 (KAO CORP [JP]) 7 October 1977 (1977-10-07)	1-22
Y	page 1, line 1 - page 7, line 32; claims 1-9; example 7	23,24
Y	----- US 3 915 671 A (KAGAWA FUMIO) 28 October 1975 (1975-10-28) column 2, line 1 - column 4, line 40; claims 1-3; examples 1-5	23,24
A	----- WO 00/18820 A1 (NESTE CHEMICALS OY [FI]; MAHBUB PAUL [FI]; AIROLA KARRI [FI]; VALTONEN) 6 April 2000 (2000-04-06) page 8, line 22 - page 8, line 25; claims 6-10,16,17; examples 5, 6 ----- -/--	1-22

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 6 September 2011	Date of mailing of the international search report 15/09/2011
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Enescu, Cristina
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/051213

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 416 930 A1 (ASAHI CHEMICAL IND [JP]) 7 September 1979 (1979-09-07) examples Polyester 26, Example 26; tables 1, 2 -----	1-22
A	GB 1 370 533 A (SHOWA HEIGH POLYMER CO LTD) 16 October 1974 (1974-10-16) claims 1-10; examples 1,2; tables 1,2 -----	1-22
A	US 4 938 784 A (MURAKAMI SHINJI [JP] ET AL) 3 July 1990 (1990-07-03) column 2, line 31 - column 4, line 28; examples 1-5 -----	23,24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2011/051213

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR 2343761	A1	07-10-1977	AU 505165 B2	08-11-1979
			AU 2271377 A	28-09-1978
			CH 619248 A5	15-09-1980
			DE 2706914 A1	15-09-1977
			GB 1533504 A	29-11-1978
			JP 947754 C	20-04-1979
			JP 52108488 A	10-09-1977
			JP 53024477 B	20-07-1978
			US 4100127 A	11-07-1978

US 3915671	A	28-10-1975	DE 2408172 A1	22-08-1974
			JP 49108691 A	16-10-1974
			JP 52018956 B	25-05-1977

WO 0018820	A1	06-04-2000	AT 293650 T	15-05-2005
			AU 5986599 A	17-04-2000
			CN 1320133 A	31-10-2001
			DE 69924863 D1	25-05-2005
			DE 69924863 T2	02-03-2006
			EP 1124877 A1	22-08-2001
			ES 2241365 T3	16-10-2005
			FI 990195 A	30-03-2000
			US 6489406 B1	03-12-2002

FR 2416930	A1	07-09-1979	CH 641490 A5	29-02-1984
			DE 2905430 A1	23-08-1979
			GB 2014170 A	22-08-1979
			IT 1113002 B	20-01-1986

GB 1370533	A	16-10-1974	DE 2204106 A1	03-08-1972
			FR 2123469 A1	08-09-1972
			JP 51018977 B	14-06-1976
			NL 7201204 A	01-08-1972

US 4938784	A	03-07-1990	JP 2037370 C	28-03-1996
			JP 7047267 B	24-05-1995
			JP 63007271 A	13-01-1988

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/051213

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B24D3/20 B24D3/28 C08G63/52 C08G63/676 C08G69/44 C09J167/06 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09J C08G B25D B24D Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 343 761 A1 (KAO CORP [JP]) 7 octobre 1977 (1977-10-07)	1-22
Y	page 1, ligne 1 - page 7, ligne 32; revendications 1-9; exemple 7 -----	23,24
Y	US 3 915 671 A (KAGAWA FUMIO) 28 octobre 1975 (1975-10-28) colonne 2, ligne 1 - colonne 4, ligne 40; revendications 1-3; exemples 1-5 -----	23,24
A	WO 00/18820 A1 (NESTE CHEMICALS OY [FI]; MAHBUB PAUL [FI]; AIROLA KARRI [FI]; VALTONEN) 6 avril 2000 (2000-04-06) page 8, ligne 22 - page 8, ligne 25; revendications 6-10,16,17; exemples 5, 6 ----- -/--	1-22
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
6 septembre 2011		15/09/2011
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Enescu, Cristina

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/051213

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 416 930 A1 (ASAHI CHEMICAL IND [JP]) 7 septembre 1979 (1979-09-07) exemples Polyester 26, Example 26; tableaux 1, 2 -----	1-22
A	GB 1 370 533 A (SHOWA HEIGH POLYMER CO LTD) 16 octobre 1974 (1974-10-16) revendications 1-10; exemples 1,2; tableaux 1,2 -----	1-22
A	US 4 938 784 A (MURAKAMI SHINJI [JP] ET AL) 3 juillet 1990 (1990-07-03) colonne 2, ligne 31 - colonne 4, ligne 28; exemples 1-5 -----	23,24

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/051213

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2343761	A1	07-10-1977	AU	505165 B2	08-11-1979
			AU	2271377 A	28-09-1978
			CH	619248 A5	15-09-1980
			DE	2706914 A1	15-09-1977
			GB	1533504 A	29-11-1978
			JP	947754 C	20-04-1979
			JP	52108488 A	10-09-1977
			JP	53024477 B	20-07-1978
			US	4100127 A	11-07-1978

US 3915671	A	28-10-1975	DE	2408172 A1	22-08-1974
			JP	49108691 A	16-10-1974
			JP	52018956 B	25-05-1977

WO 0018820	A1	06-04-2000	AT	293650 T	15-05-2005
			AU	5986599 A	17-04-2000
			CN	1320133 A	31-10-2001
			DE	69924863 D1	25-05-2005
			DE	69924863 T2	02-03-2006
			EP	1124877 A1	22-08-2001
			ES	2241365 T3	16-10-2005
			FI	990195 A	30-03-2000
			US	6489406 B1	03-12-2002

FR 2416930	A1	07-09-1979	CH	641490 A5	29-02-1984
			DE	2905430 A1	23-08-1979
			GB	2014170 A	22-08-1979
			IT	1113002 B	20-01-1986

GB 1370533	A	16-10-1974	DE	2204106 A1	03-08-1972
			FR	2123469 A1	08-09-1972
			JP	51018977 B	14-06-1976
			NL	7201204 A	01-08-1972

US 4938784	A	03-07-1990	JP	2037370 C	28-03-1996
			JP	7047267 B	24-05-1995
			JP	63007271 A	13-01-1988
