



(11) (21) (C) **2,033,047**
(22) 1990/12/21
(43) 1991/06/23
(45) 2000/11/28

(72) Caubère, Paul, FR

(72) Fort, Yves, FR

(72) Otar, Agnès, FR

(73) ATOCHEM, FR

(51) Int.Cl.⁵ C07D 301/12, C07D 303/48

(30) 1989/12/22 (89 17134) FR

(54) **PROCEDE D'EPOXYDATION SELECTIVE DE COMPOSES**

(METH)ACRYLIQUES INSATURES ET NOUVEAUX

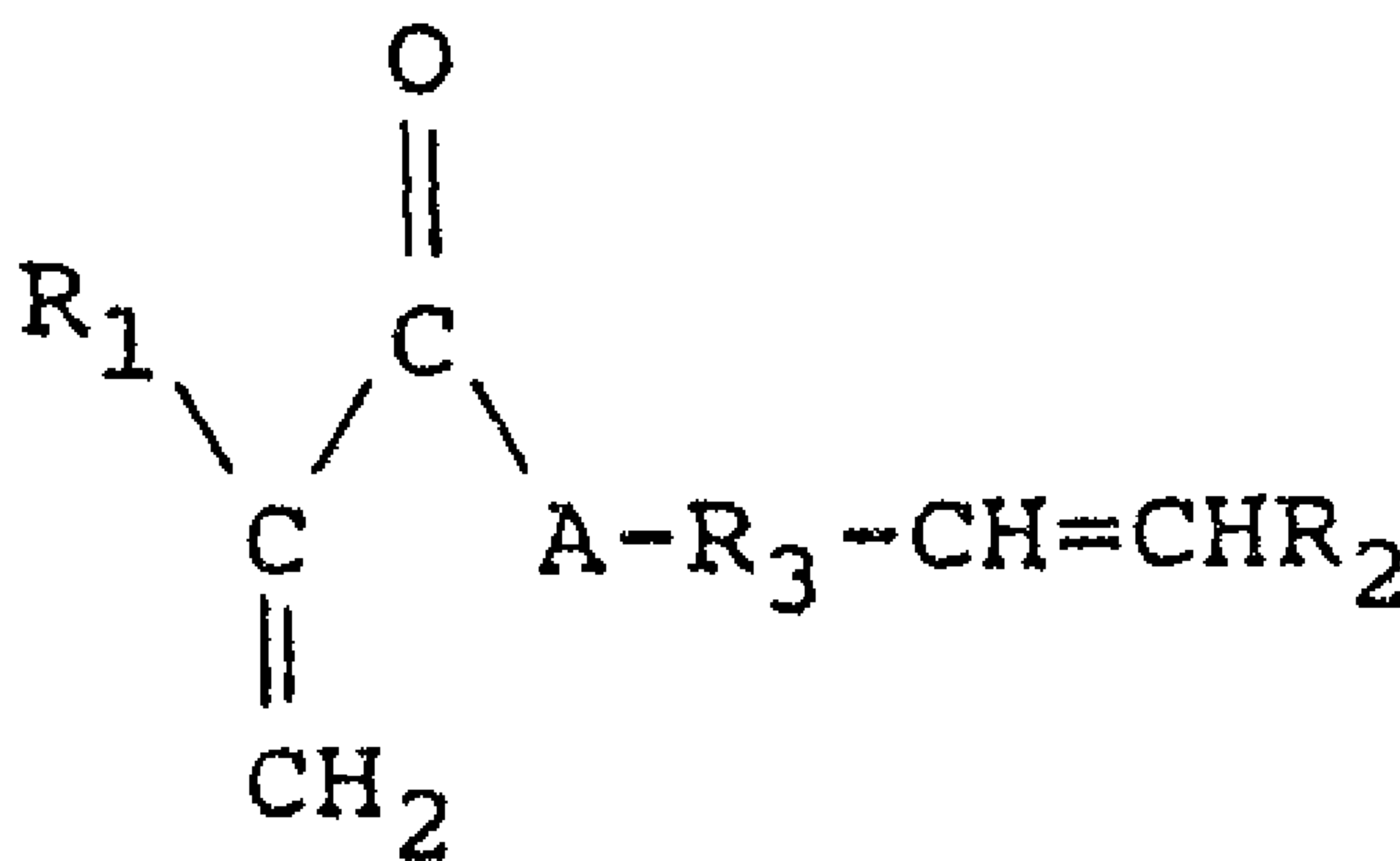
(METH)ACRYLATES BIFONCTIONNELS OBTENUS

(54) **PROCESS FOR THE SELECTIVE EPOXIDATION OF**

UNSATURED (MET)ACRYLIC COMPOUNDS; NEW

DIFUNCTIONAL (MET)ACRYLATES THUS OBTAINED

(I)



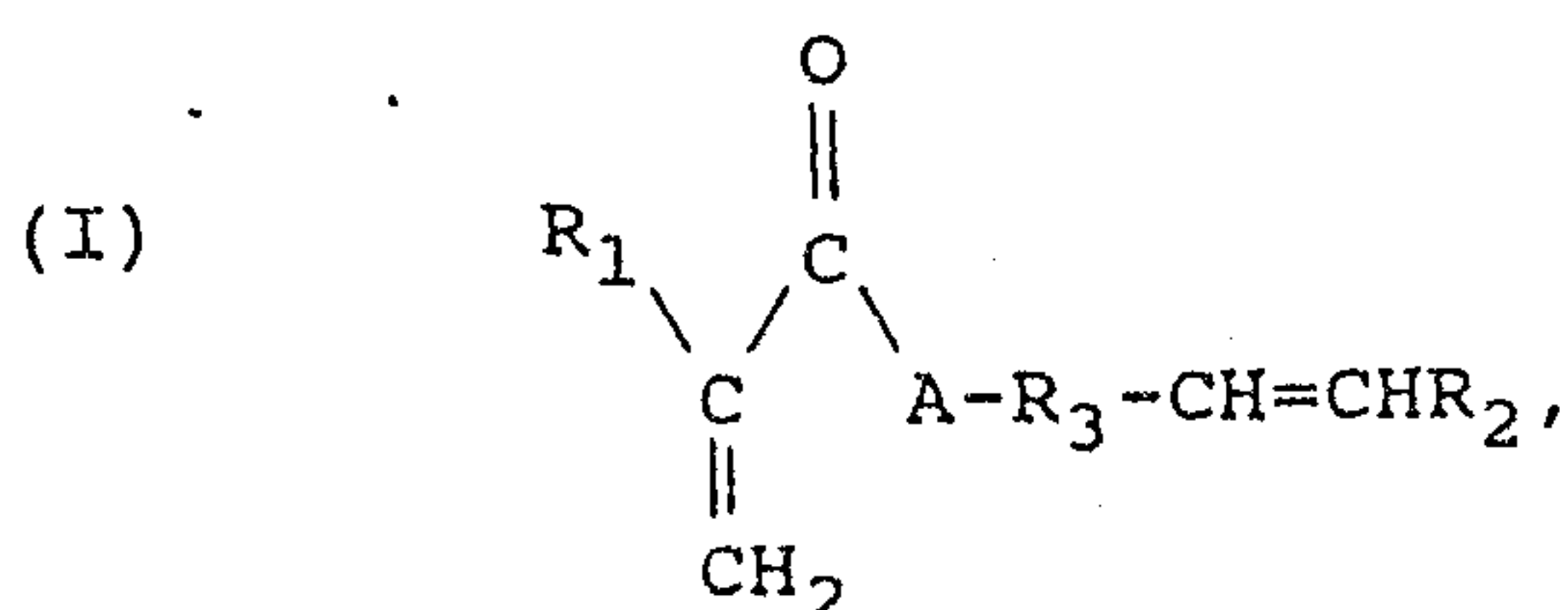
(57) Procédé d'époxydation d'un composé (méth)acrylique insaturé de formule : (voir formule I) dans laquelle R₁ est choisi parmi H et alkyle en C₁-C₅ ; R₂ est choisi parmi H, alkyle et aryle ; R₃ est un radical alkylène ou oxyalkylène, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des atomes de carbone de R₂, lorsque celui-ci est un radical alkyle, pouvant être lié à l'un des atomes de carbone de R₃ pour former un cycle ; et A est choisi parmi O, S, NH et NR₄, R₄ étant un groupe alkyle en C₁-C₁₂ ; par action de peroxyde d'hydrogène sur ledit composé (méth)acrylique insaturé, à une température comprise entre 10 °C et 50 °C, en présence d'au moins un catalyseur choisi parmi les molybdates et les pertungstates alcalins et en présence d'au moins un agent de transfert de phase.



A B R E G E

PROCEDE D'EPOXYDATION SELECTIVE DE COMPOSES (METH)ACRYLIQUES
INSATURES ET NOUVEAUX (METH)ACRYLATES BIFONCTIONNELS OBTENUS

Procédé d'époxydation d'un composé (méth)acrylique
insaturé de formule :



dans laquelle R_1 est choisi parmi H et alkyle en C_1 - C_5 ; R_2 est choisi parmi H, alkyle et aryle ; R_3 est un radical alkylène ou oxyalkylène, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des atomes de carbone de R_2 , lorsque celui-ci est un radical alkyle, pouvant être lié à l'un des atomes de carbone de R_3 pour former un cycle ; et A est choisi parmi O, S, NH et NR_4 , R_4 étant un groupe alkyle en C_1 - C_{12} ; par action de peroxyde d'hydrogène sur ledit composé (méth)acrylique insaturé, à une température comprise entre 10°C et 50°C , en présence d'au moins un catalyseur choisi parmi les molybdates et les pertungstates alcalins et en présence d'au moins un agent de transfert de phase.

2033047

PROCÉDÉ D'ÉPOXYDATION SÉLECTIVE DE COMPOSÉS
(MÉTH)ACRYLIQUES INSATURÉS ET NOUVEAUX (MÉTH)ACRYLATES
BIFONCTIONNELS OBTENUS

5 La présente invention se rapporte à un
procédé d'époxydation sélective de composés
(méth)acryliques insaturés.

 La réaction d'époxydation de composés
organiques insaturés au moyen de peroxyde d'hydrogène
10 et d'un sel d'un acide de métal lourd est bien connue
depuis longtemps. Ainsi, les brevets US-A-2 833 787 et
2 833 788 ont décrit l'époxydation de composés
éthyléniques non conjugués, par exemple d'alcools
monoéthyléniques, au moyen de peroxyde d'hydrogène et
15 de pertungstate de sodium à un pH compris entre 3 et 7.
De même, l'article publié dans J. Org. Chem., vol. 24,
pages 54-55 (janvier 1959) décrit l'époxydation
d'acides α,β -insaturés au moyen de peroxyde d'hydrogène
et de tungstate de sodium à un pH compris entre 4 et
20 5,5.

 Il est également connu par Angew. Chem. Int.
Ed. Engl. 21 (1982) 734-750 l'époxydation d'oléfines au
moyen de peroxyde d'hydrogène et de composés de
molybdène. De même, J. Org. Chem. (1983), vol. 48,
25 3831-3833 décrit l'époxydation d'oléfines à 70°C dans
des conditions de catalyse par transfert de phase au
moyen de peroxyde d'hydrogène dilué (à moins de 10%) et
de tungstate alcalin soluble dans l'eau, à pH 1,6 et en
présence d'un agent de transfert de phase tel qu'un
30 halogénure d'ammonium ou de phosphonium quaternaire, le
rapport molaire du peroxyde d'hydrogène à l'oléfine
étant égal à 0,6. L'article publié par J. Org. Chem.
(1985) vol. 50, 2688-2690 décrit une réaction similaire
effectuée à 50°C en présence de complexes de molybdène
35 et de ligands monodentates, le rapport molaire de
peroxyde d'hydrogène à l'oléfine étant égal à 0,2.

2033047

Enfin, il est connu d'époxyder les oléfines à 60°C dans le chloroforme, en présence d'un catalyseur formé à

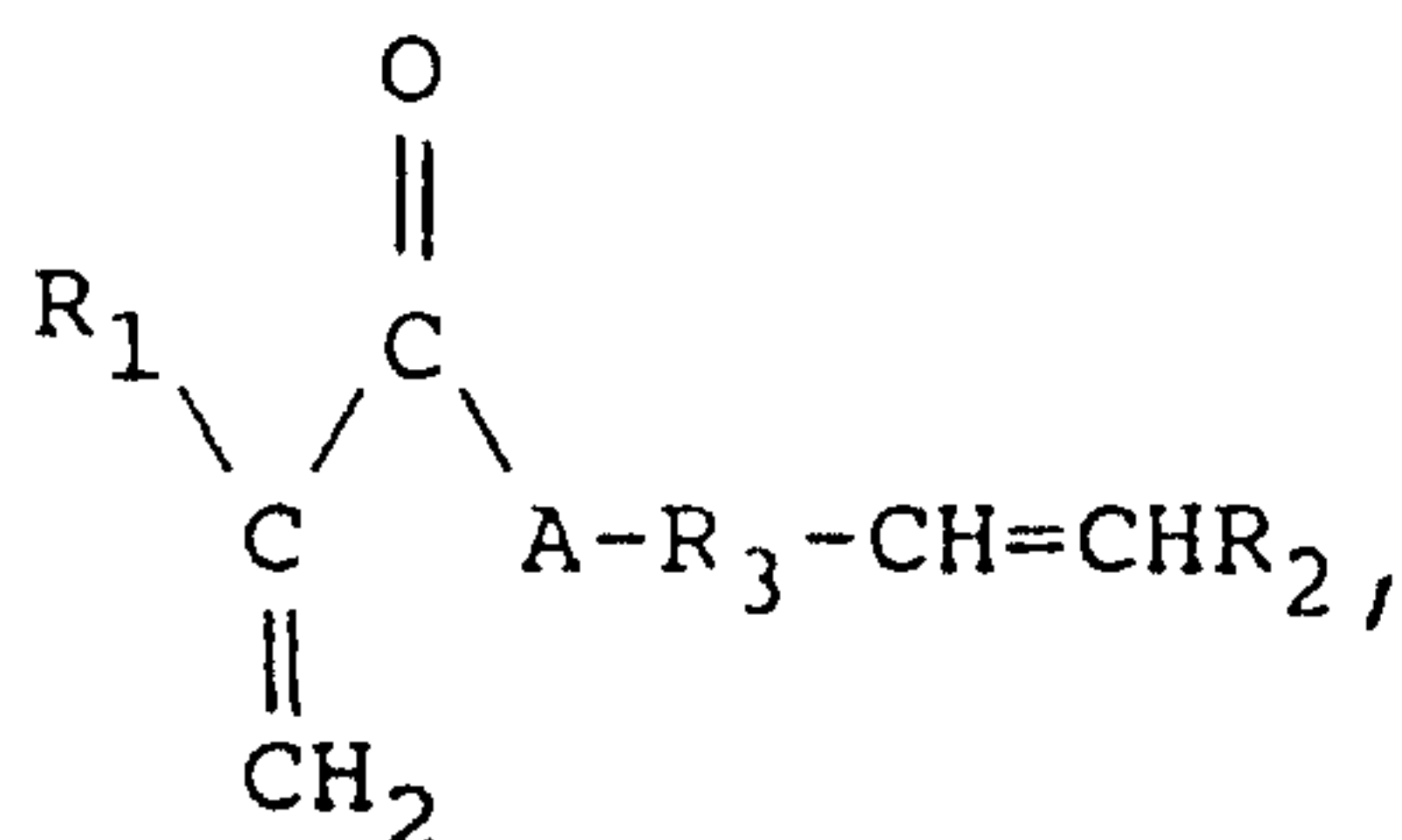
partir d'acide molybdophosphorique ou tungstophosphorique et de chlorure de cétylpyridinium, au moyen de peroxyde d'hydrogène concentré (35%) et le rapport molaire du peroxyde d'hydrogène à l'oléfine étant égal à 1,5 ou à 1: on pourra lire à ce sujet J. Org. Chem. (1987), vol. 52, 1868-1870 et J. Org. Chem. (1988), vol. 53, 3587-3593.

Par ailleurs, le brevet US-A-3 459 775 décrit l'époxydation de (méth)acrylate de vinylnorbornyle à la température de 50°C, pendant une durée de 7 à 9 heures, au moyen d'acide peracétique. Le 2-époxyéthylbicyclo[2.2.1] hept-5(6)-yl (méth)acrylate est obtenu dans ces conditions avec un rendement ne dépassant pas 42%. De même, la demande de brevet JP-A-62/81 378 décrit l'époxydation de l'acrylate de dicyclopentenylloxyéthyle à la température de 60°C, pendant 2 heures, au moyen de peroxyde hydrogène à une concentration de 35%. L'acrylate époxydé est obtenu dans ces conditions avec un rendement ne dépassant pas 48%.

Le problème que la présente invention s'est proposé de résoudre consiste, compte tenu des enseignements, de l'art antérieur rappelé ci-dessus relatifs à l'époxydation de composés organiques à insaturation éthylénique tels que des oléfines, des alcools, des acides ou certains (méth)acrylates, à mettre au point les conditions de l'époxydation sélective d'insaturations non acryliques de composés (méth)acryliques insaturés au moyen de peroxyde hydrogène.

Dans ce contexte, un premier objet de la présente invention consiste en un procédé d'époxydation d'un composé (méth)acrylique insaturé de formule:

30 (I)



2033047

dans laquelle:

- R_1 est choisi parmi l'atome d'hydrogène et les radicaux alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone,
- R_2 est choisi parmi l'atome d'hydrogène, les radicaux alkyle, (notamment ceux ayant de 1 à 12 atomes de carbone) et les radicaux aryle (notamment ceux ayant de 6 à 14 atomes de carbone),
- R_3 est un radical alkylène ou oxyalkylène, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des atomes de carbone de R_2 , lorsque celui-ci est un radical alkyde pouvant être relié à un des atomes de carbone de R_3 pour former un cycle,
- A est choisi parmi les atomes d'oxygène et de soufre et les radicaux NH et NR_4 , R_4 étant un groupe alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone par action de peroxyde d'hydrogène sur ledit composé (méth)acrylique insaturé, à une température comprise entre 10°C et 50°C environ, en présence d'au moins un catalyseur choisi parmi les molybdates et les tungstates alcalins et en présence d'au moins un agent de transfert de phase.

Un très grand nombre de composés (méth)acryliques insaturés peuvent être époxydés conformément au procédé selon l'invention. Ils sont représentés par la formule générale ci-dessus, dans laquelle plus précisément:

- R_2 peut être par exemple l'atome d'hydrogène, un radical méthyl, éthyl, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, n-pentyle, n-hexyle, cyclohexyle, n-octyle, n-décyle, n-dodécyle, phényle, toluyle, xylyle ou naphtyle,
- R_3 peut être par exemple un radical méthylène ou polyméthylène $-(CH_2)_n-$ avec $2 \leq n \leq 12$, un radical alkylène comportant un ou plusieurs cycles tels que les radicaux dicyclopentényle ou norbornyle,

2033047

un radical oxyalkylène, $(CH_2)_m-O-R_4$ avec
 $1 \leq m \leq 11$ et R_4 désignant un radical alkylène
pouvant comporter un ou plusieurs cycles comme
indiqué précédemment, et

- 5 - l'un des atomes de carbone de R_2 , lorsque celui-ci
est un radical alkyle, peut être lié à l'un des
atomes de

carbone de R₃ pour former un cycle.

De préférence, le composé (méth)acrylique insaturé est stabilisé, avant réaction, par addition d'un composé tel que l'hydroquinone, le monoéther méthylique de l'hydroquinone, la
5 phénothiazine, la N,N-diéthylhydroxylamine, le nitrobenzène, le di-tertiobutylcatéchol, le p-anilinophénol, le phosphite de di-(2-éthylhexyl)-octylphényle et leurs mélanges en toutes proportions.

La réaction qui se trouve à la base du procédé
10 selon l'invention doit être effectuée à une température modérée en évitant les températures supérieures à 50°C environ, qui sont souvent la cause de la polymérisation du composé (méth)acrylique insaturé ou de son époxyde, et les températures inférieures à 10°C environ, pour des raisons
15 cinétiques. La réaction selon l'invention est effectuée de préférence en présence d'un solvant, ou d'un mélange de solvants organique qui peut être choisi notamment parmi les solvants chlorés tels que le dichloroéthane, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le trichlorométhane et le
20 dichlorométhane, et en quantité telle que le rapport en volume composé à époxyder/solvant soit supérieur à 1,5 environ.

La réaction selon l'invention est effectuée en présence d'un ou plusieurs agents de transfert de phase pouvant être
25 choisis notamment dans la famille des sels, par exemple, des halogénures d'ammonium quaternaire tels que le chlorure de tricaprylylméthylammonium, les chlorure, bromure et iodure de tétrabutylammonium, ou encore dans la famille des sels, par exemple, des halogénures de phosphonium quaternaire tels que
30 les chlorure et bromure de tétrabutylphosphonium et le bromure de tributylhexadécylphosphonium, ou encore pouvant être l'hydrogénosulfate de tétrabutyl-ammonium. L'agent de transfert de phase est utilisé de préférence en une proportion molaire, par rapport au composé à époxyder, au
35 moins égale à 0,5% et plus particulièrement _____

comprise entre 1% et 3%.

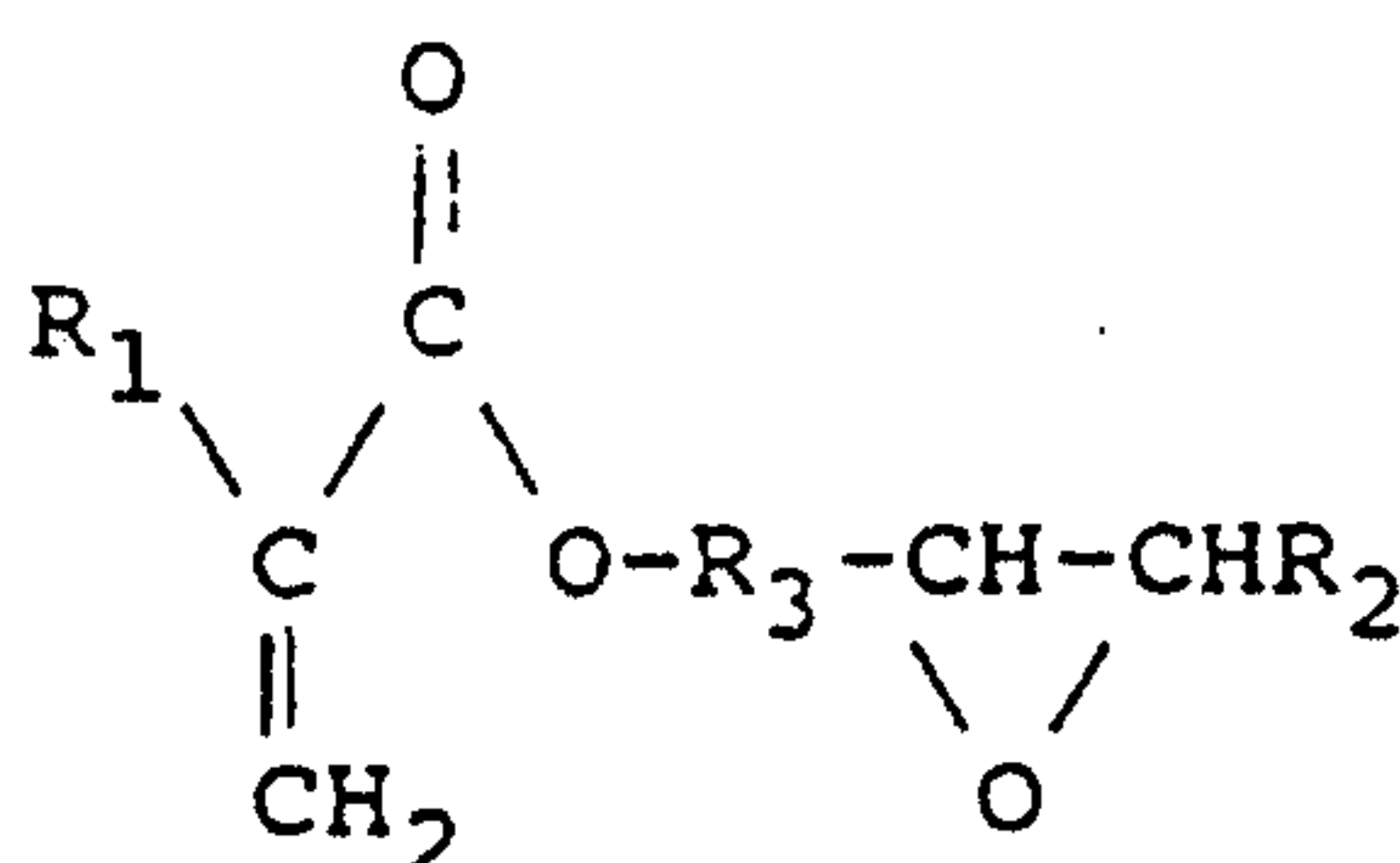
Dans le procédé selon l'invention, le rapport molaire entre le peroxyde hydrogène et le composé (méth)acrylique insaturé a une grande importance: il est d'au moins une mole, 5 de préférence 1,5 à 3 moles, de peroxyde d'hydrogène, pour une mole de composé (méth)acrylique insaturé. De même, la concentration du peroxyde d'hydrogène, utilisé en solution aqueuse, n'est pas sans influence sur le rendement et sur la sélectivité de la réaction d'époxydation: elle est de 10 de préférence comprise entre 5% et 50% environ, et plus particulièrement comprise entre 10% et 35%. Une autre condition réactionnelle importante est le pH du milieu: il sera de préférence choisi entre 1 et 3,5, et plus particulièrement entre 1,5 et 2,5, et sera ajusté au moyen de 15 la quantité nécessaire d'un acide tel que l'acide sulfurique et/ou l'acide phosphorique.

Enfin, la réaction d'époxydation est effectuée en présence d'au moins un catalyseur choisi parmi les molybdates et tungstates alcalins de formule $M_2 M' O_4$ dans laquelle M est 20 un métal alcalin choisi parmi le sodium, le lithium, le potassium; le césium et le rubidium et M est un métal de transition choisi parmi le molybdène et le tungstène. Ce catalyseur est utilisé de préférence en une proportion molaire, par rapport au composé à époxyder, au 25 moins égale à 0,1% et plus particulièrement comprise entre 0,5% et 5%. Le catalyseur peut également être modifié par l'addition d'un acide, de préférence l'acide phosphorique.

Lorsque le composé (méth)acrylique insaturé est le (méth)acrylate de dicyclopentadiényloxyéthanyle ou bien le 30 (méth)acrylate de vinylnorbornyle la réaction selon l'invention peut aussi être effectuée en remplaçant le peroxyde d'hydrogène par un peracide organique, tel que l'acide performique ou peracétique, mais dans ce cas, sans la nécessité d'un catalyseur et d'un agent de transfert de 35 phase, tel que précisé précédemment mais par contre de telles réactions nécessitent la mise en oeuvre de quantités stoechiométriques de peracides qui rendent la séparation et la purification délicates.

La réaction selon l'invention conduit, avec un taux de conversion le plus souvent supérieur à 70%, de manière sélective à l'époxyde de formule:

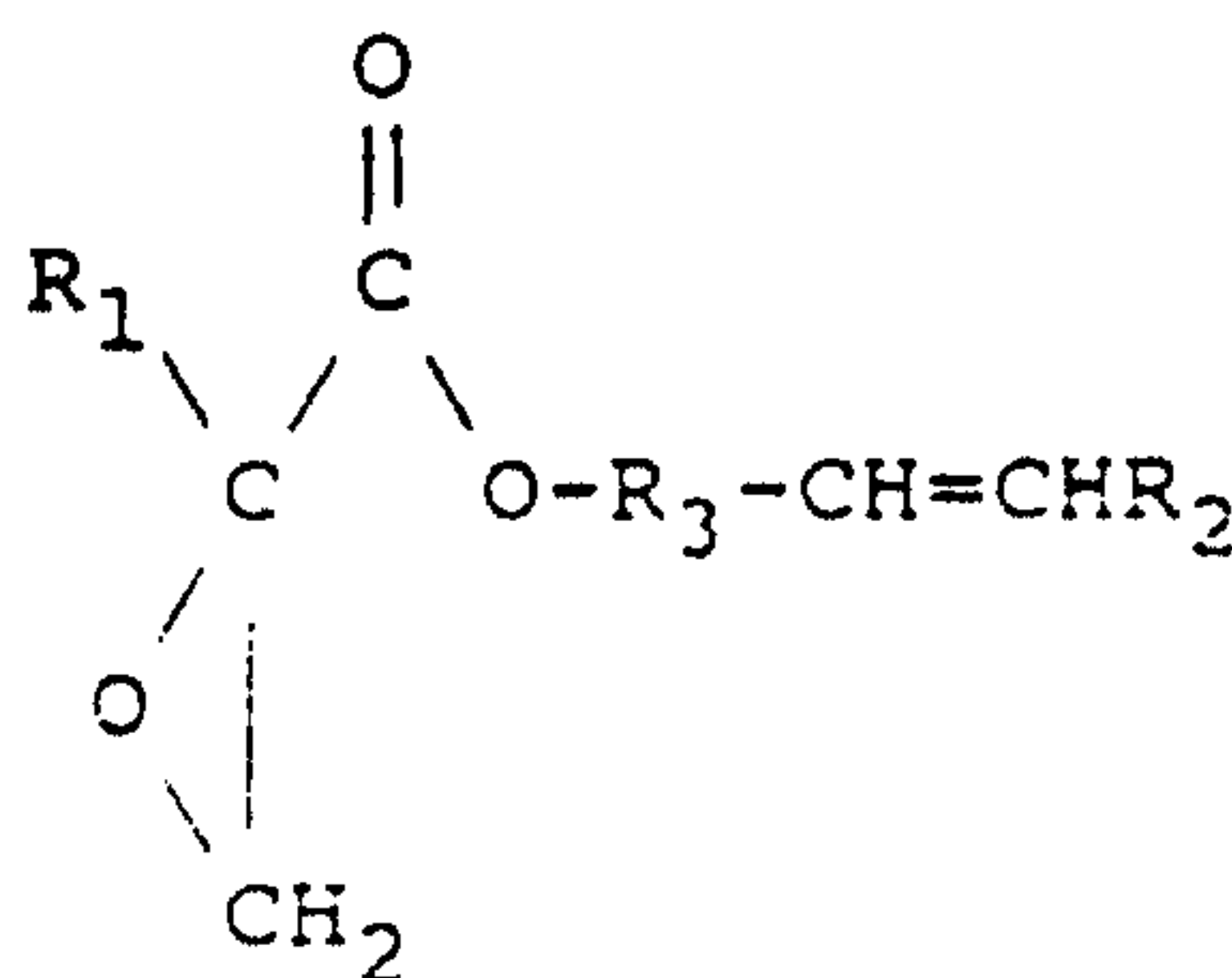
5 (II)



dans laquelle R₁, R₂ et R₃ ont les significations précitées. Celui-ci est formé préférentiellement à l'époxyde de formule:

10

(III)



15

et aux diols correspondants qui peuvent éventuellement en constituer les sous-produits. Ce résultat de l'invention est particulièrement surprenant dans la mesure où jusqu'ici, conformément aux documents antérieurs déjà cités, l'époxydation de (méth)acrylates insaturés procédait avec de faibles rendements malgré des températures réactionnelles plus élevées que celles préconisées par la présente invention.

20

25

Les (méth)acrylates obtenus selon l'invention, en raison de leur faible odeur et de leur basse viscosité, pourront trouver des applications en tant qu'agents de modification dans les domaines des encres, des adhésifs, des peintures, des revêtements et des résines.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

EXEMPLE 1

10 Une solution constituée de 1,5 millimole de tungstate de sodium $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de 2,55 millimoles d'acide phosphorique 34% et de 120 millimoles de peroxyde d'hydrogène 20% aqueux, dont le pH est ajusté à la valeur indiquée au tableau I ci-après par une solution d'acide sulfurique 30%,
15 est additionnée goutte à goutte, en 15 minutes, à une solution constituée de 0,6 millimole de chlorure de tricaprylylméthylammonium (commercialisé sous la dénomination ALIQUAT 336 par la société ALDRICH), et de 60 millimoles de méthacrylate d'allyle (commercialisé par la demanderesse)
20 dans 15 ml de chlorure de méthylène. Le mélange est placé sous vive agitation à la température T (exprimée en degrés Celsius) indiquée au tableau I ci-après. Quelques minutes après l'addition, une coloration jaune apparaît puis s'atténue. La réaction est suivie en chromatographie en phase gazeuse par analyse de prélèvements réguliers. A l'issue du
25 temps t (exprimé en heures) indiqué dans le tableau I ci-après, une solution acide de sulfate de _____

fer est ajoutée au mélange réactionnel afin de détruire les peroxydes présents dans le milieu. A ce stade sont calculés le taux de conversion de la réaction C (exprimé en %) ainsi que les sélectivités S en époxyde de formule (II) (ici le méthacrylate de glycidyle) et en époxyde de formule (III) indiqués dans le tableau I ci-après.

EXEMPLES 2 et 3

Le mode opératoire de l'exemple 1 est répété, à l'exception suivante près : le peroxyde d'hydrogène 20% aqueux est remplacé par du peroxyde d'hydrogène 8% aqueux. Les autres conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau I.

EXEMPLE 4

Le mode opératoire de l'exemple 1 est répété, à l'exception suivante près : le peroxyde d'hydrogène 20% aqueux est remplacé par du peroxyde d'hydrogène 35% aqueux. Les autres conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau I.

EXEMPLE 5

Le mode opératoire de l'exemple 1 est répété en remplaçant le méthacrylate d'allyle par l'acrylate d'allyle. Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau I. L'époxyde de formule (II) formé ici est l'acrylate de glycidyle.

EXEMPLE 6

Le mode opératoire de l'exemple 1 est répété en remplaçant le méthacrylate d'allyle par le méthacrylate de crotyle (obtenu par transestérification de l'alcool crotylique sur le méthacrylate de méthyle et distillé avant emploi). Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau I.

EXEMPLE 7

Le mode opératoire de l'exemple 1 est répété en remplaçant le méthacrylate d'allyle par le méthacrylate de décényle (obtenu par estérification du décène-10-ol-1 au moyen de chlorure de méthacryloyle). Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau I.

EXEMPLE 8

Le mode opératoire de l'exemple 1 est répété en remplaçant le méthacrylate d'allyle par l'acrylate de décyle (obtenue par estérification du décène-10-ol-1 au moyen de chlorure d'acryloyle). Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau I.

EXEMPLE 9

Le mode opératoire de l'exemple 1 est répété en remplaçant le méthacrylate d'allyle par le méthacrylate de dicyclopentadiényle (commercialisé par la demanderesse). Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau I.

EXEMPLE 10

Le mode opératoire de l'exemple 1 est répété en remplaçant le méthacrylate d'allyle par l'acrylate de dicyclopentadiényle. Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau I.

EXEMPLE 11

Le mode opératoire de l'exemple 1 est répété en remplaçant le méthacrylate d'allyle par le méthacrylate d'éthylidènenorbornène (commercialisé par la demanderesse). Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau I.

EXEMPLE 12

Le mode opératoire de l'exemple 1 est répété en remplaçant le méthacrylate d'allyle par l'acrylate d'éthylidènenorbornène (commercialisé par la demanderesse).

5 Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau I.

EXEMPLE 13

Le mode opératoire de l'exemple 1 est répété en remplaçant le méthacrylate d'allyle par l'acrylate de dicyclopentadiényloxyéthanol (commercialisé par la demanderesse). Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

15

Exemple	PH	T	t	C	S(II)	S(III)
1	1,9	26	255	90	67	2,8
2	2,5	20	96	53	58	6,4
3	3,5	20	160	33	74	10
4	1,7	27	160	72	64	4,2
5	2,5	25	327	100	70	3,5
6	1,7	28	48	87	95	1,7
7	1,7	28	29	74	69	2,2
8	1,7	28	44	92	94	1,4
9	1,7	28	6	95	100	0
10	1,7	30	6	96	100	0
11	1,7	28	5	99	100	0
12	1,7	28	4	99	100	0
13	1,7	25	18	95	100	0

EXEMPLE 14

Une solution constituée de 1 millimole de tungstate de sodium $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de 1,7 millimole d'acide phosphorique 34% et de 40 millimoles de peroxyde d'hydrogène 20% aqueux, dont le pH est ajusté à 1,7 par une solution d'acide sulfurique 30%, est additionnée goutte à goutte, en 5 minutes, à une solution constituée de 0,4 millimole de chlorure de tricaprilylméthylammonium et de 20 millimoles de méthacrylate de cinnamyle (obtenu par transestérification de l'alcool cinnamique sur le méthacrylate de méthyle et distillé avant emploi) dans 10 millilitres de chlorure de méthylène. Le mélange est placé sous vive agitation à la température T (exprimée en degrés Celsius) indiquée au tableau II ci-après. Quelques minutes après l'addition, une coloration jaune apparaît puis s'atténue. La réaction est suivie en chromatographie en phase gazeuse par analyse de prélèvements réguliers. À l'issue du temps t (exprimé en heures) indiqué dans le tableau II ci-après, une solution acide de sulfate de fer est ajoutée au mélange réactionnel afin de détruire les peroxydes présents dans le milieu. À ce stade, sont calculés le taux de conversion de la réaction C (exprimé en %) ainsi que les sélectivités S en époxyde de formule (II) et en époxyde de formule (III) indiqués dans le tableau II ci-après.

EXEMPLE 15

Le mode opératoire de l'exemple 14 est répété en remplaçant le méthacrylate de cinnamyle par le méthacrylate allyle (obtenu par estérification de l'alcool allylique au moyen du chlorure de méthacrylate et distillé avant emploi). Les conditions opératoires et les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

EXEMPLE 16

Le mode opératoire de l'exemple 14 est répété en remplaçant le méthacrylate de cinnamyle par le méthacrylate de dicyclopentadiényloxyéthanol (commercialisé par la demanderesse). Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau II.

EXEMPLE 17

Le mode opératoire de l'exemple 14 est répété en remplaçant le méthacrylate de cinnamyle par le méthacrylate de vinylnorbornyle (commercialisé par la demanderesse). Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau II.

EXEMPLE 18

Le mode opératoire de l'exemple 14 est répété en remplaçant le méthacrylate de cinnamyle par l'acrylate de vinylnorbornyle. Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau II.

20

EXEMPLE 19

Le mode opératoire de l'exemple 16 est répété en l'absence d'acide phosphorique 34%. Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau II.

25

EXEMPLES 20 à 26

Le mode opératoire de l'exemple 16 est répété en faisant varier la nature de l'agent de transfert de phase qui est respectivement choisi comme suit:

30

- chlorure de tétrabutylammonium (exemple 20)
- bromure de tétrabutylammonium (exemple 21)
- iodure de tétrabutylammonium (exemple 22)
- hydrogénosulfate de tétrabutylammonium (exemple 23)
- 35 - bromure de tétrabutylphosphonium (exemple 24)
- chlorure de tétrabutylphosphonium (exemple 25)
- bromure de tributylhexadécylphosphonium (exemple 26)

Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau 11.

EXEMPLES 27 et 28

5 Le mode opératoire de l'exemple 16 est répété en faisant varier la concentration du peroxyde d'hydrogène aqueux de 8% (exemple 27) à 35% (exemple 28). Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau II.

10

EXEMPLE 29

Le mode opératoire de l'exemple 16 est répété en remplaçant le pertungstate de sodium par la même quantité molaire de molybdate de sodium Na_2MoO_4 . Les conditions
15 opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau II.

EXEMPLE 30

Le mode opératoire de l'exemple 16 est répété en
20 remplaçant le peroxyde d'hydrogène par de l'acide performique engendré in situ par action de peroxyde hydrogène 35% aqueux sur l'acide formique en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Les quantités des différents ingrédients sont les suivantes:

25 méthacrylate de dicyclopentadiényloxyéthanol : 0,01 mole
acide formique : 0,01 mole
peroxyde d'hydrogène 35% : 0,01 mole
chloroforme (solvant) : 20 ml

Les conditions opératoires et les résultats de la réaction
30 sont rassemblés dans le tableau II.

EXEMPLE 31

Le mode opératoire de l'exemple 30 est répété en doublant les quantités d'acide formique et de peroxyde
35 hydrogène (0,02 mole chacun). Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau II.

EXEMPLE 32

Le mode opératoire de l'exemple 31 est répété en remplaçant le méthacrylate de dicyclopentadiényloxyéthanol par le méthacrylate de vinylnorbornène. Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau II.

EXEMPLE 33

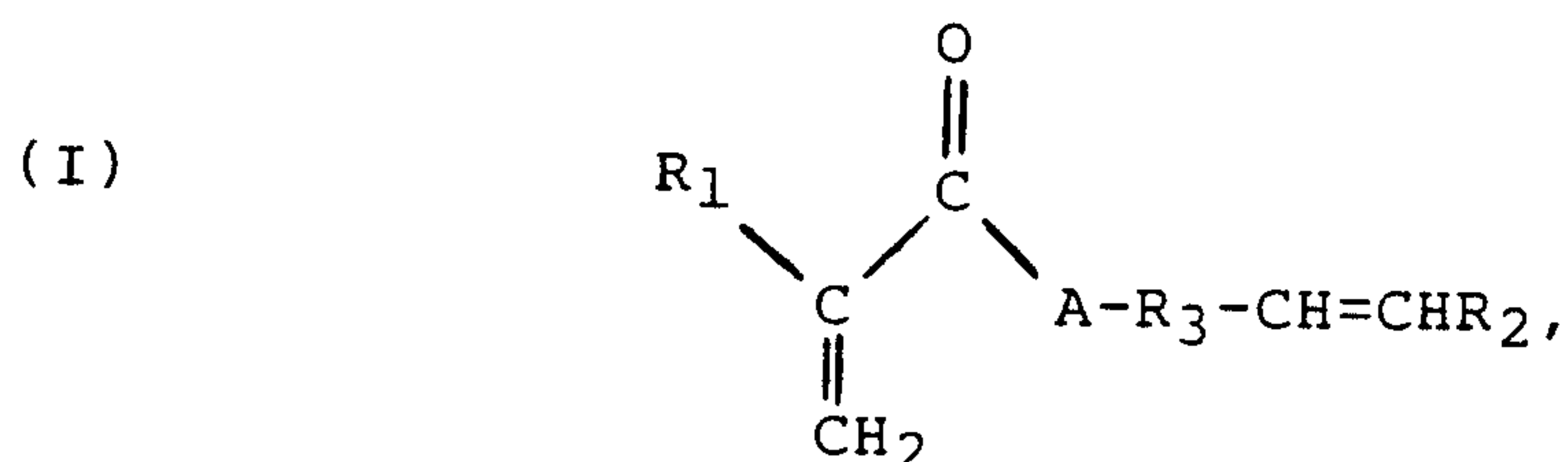
Le mode opératoire de l'exemple 31 est répété en remplaçant l'acide performique par une quantité équivalente d'acide peracétique. Les conditions opératoires et les résultats de la réaction sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Exemple	T	t	C	S(II)	S(III)
14	40	49	82	96	1,8
15	38	11	89	90	2,4
16	40	2,5	97	100	0
17	30	22	80	94	0
18	40	40	81	100	0
19	40	7	99,4	100	0
20	20	15	96	100	0
21	20	14	94	100	0
22	20	15	85,5	100	0
23	20	15	85,5	100	0
24	20	15	98,5	100	0
25	20	15	98	100	0
26	20	15	95,5	100	0
27	20	2,5	91	100	0
28	20	2	94	100	0
29	20	234	61	100	0
30	40	8	92	100	0
31	40	5	100	95	5
32	40	22	97,5	86	14
33	40	1	99,8	100	0

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme il suit:

1. Procédé d'époxydation sélective d'un composé (méth)acrylique insaturé de formule:



dans laquelle:

- R_1 est choisi parmi l'atome d'hydrogène et les radicaux alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone,
 - R_2 est choisi parmi l'atome d'hydrogène, les radicaux alkyle et les radicaux aryle,
 - R_3 est un radical alkylène ou oxyalkylène, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des atomes de carbone de R_2 , lorsque celui-ci est un radical alkyle, pouvant être lié à l'un des atomes de carbone et R_3 pour former un cycle, et
 - A est choisi parmi les atomes d'oxygène et de soufre et les radicaux NH et NR_4 , R_4 étant un groupe alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone,
- par action de peroxyde d'hydrogène sur ledit composé (méth)acrylique insaturé, à une température comprise entre 10°C et 50°C, en présence d'au moins un catalyseur choisi parmi les molybdates et les tungstates alcalins et en présence d'au moins un agent de transfert de phase choisi parmi les halogénures d'ammonium quaternaire, les halogénures de phosphonium quaternaire, ou l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium, le pH du milieu réactionnel se situant entre 1 et 3,5.

2033047

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'un solvant organique.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'agent de transfert de phase est choisi parmi le chlorure de tricaprylylméthylammonium, les chlorure, bromure et iodure de tétrabutylammonium, les chlorure et bromure de tétrabutylphosphonium, le bromure de tétrabutylhexadécylphosphonium et l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le rapport molaire entre le peroxyde d'hydrogène et le composé (méth)acrylique insaturé est d'au moins une mole de peroxyde pour une mole dudit composé.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la concentration du peroxyde d'hydrogène est comprise entre 5% et 50%.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le pH du milieu réactionnel est choisi entre 1 et 3,5.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le catalyseur est utilisé à raison d'au moins 0,1% en moles par rapport au composé à époxyder.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'agent de transfert de phase est utilisé à raison d'au moins 0,5% en moles par rapport au composé à époxyder.

01

(I)

