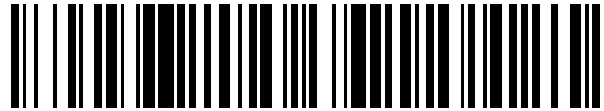


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 706**

51 Int. Cl.:

C07C 319/14 (2006.01)

C07C 323/52 (2006.01)

C09K 15/14 (2006.01)

C08K 5/375 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2015 PCT/FR2015/050385**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015 WO15124862**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2015 E 15709268 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 3107895**

54 Título: **Derivados fenólicos azufrados**

30 Prioridad:

20.02.2014 FR 1451369

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.02.2018

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**SAINT-LOUIS-AUGUSTIN, PASCAL y
CAZAUX, JEAN-BENOÎT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 656 706 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

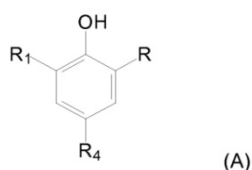
DESCRIPCIÓN

Derivados fenólicos azufrados

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de preparación de compuestos fenólicos azufrados, y nuevos derivados del fenol sustituidos con al menos un radical que comprende un átomo de azufre. Estos compuestos fenólicos azufrados tienen aplicaciones en numerosos campos de la industria, principalmente en la industria química, y por ejemplo, están particularmente adaptados como agentes antioxidantes, estabilizantes UV, estabilizantes térmicos y otros.

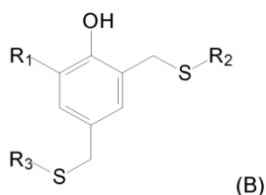
10 La bibliografía ya proporciona numerosos ejemplos de derivados fenólicos, en particular derivados fenólicos azufrados. La industria busca sin embargo, de forma constante, compuestos siempre más eficaces, menos tóxicos, menos olorosos, más respetuosos con el medioambiente, más fáciles de preparar a menor coste, por no citar más que las razones principales.

En lo que se refiere a los antioxidantes, la solicitud internacional WO1997014678 divulga compuestos que comprenden grupos fenol de la siguiente fórmula (A):



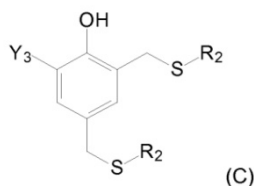
15 en la que R, R₁ y/o R₄ pueden representar un grupo de tipo -CH₂-S-(CH₂)_n-éster o -CH₂-S-(CH₂)_n-amida, y donde n es igual a 1 ó 2.

La patente US4759862 describe la preparación de fenoles de la siguiente fórmula (B), que se utilizan como estabilizantes de polímeros de aceites:



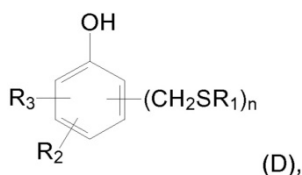
20 fórmula (B) en la que R₂ y R₃ pueden representar cada uno un grupo de tipo -CH₂-S-(CH₂)₁₋₃-W, donde W representa un grupo éster o amida.

La patente US4857572 describe la preparación de estabilizantes que poseen la estructura de fenoles sustituidos de la siguiente fórmula general (C):



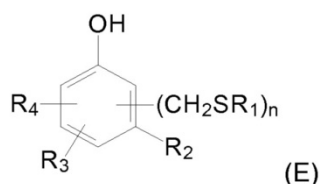
25 Según esta fórmula general, los fenoles sustituidos pueden comprender grupos de tipo -CH₂-S-CH₂-C(O)OCH₃, y/o de tipo alquilo de C₁-C₁₈ eventualmente alquilo sustituido con -COOR₅.

La patente US4091037 describe la preparación de alquiltiometilfenoles cuya estructura general (D) está representada a continuación:



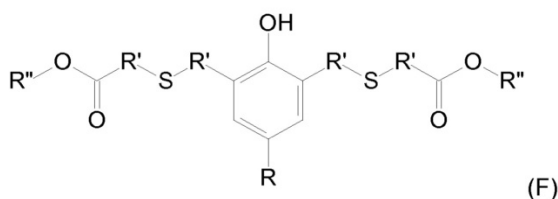
30 estructura general (D) en la que el grupo R₁ no puede comprender un grupo éster.

La patente US4874885 describe un procedimiento de preparación de mercaptometilfenoles de la siguiente estructura general (E):



donde el grupo R₁ puede representar un grupo alquilo (C₁-C₂₀) o un grupo alquilen (C₁-C₄)-C(O)OR₅.

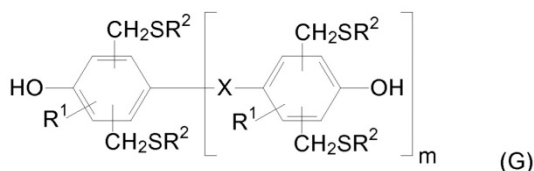
- 5 La patente US3227677 reivindica la preparación de bis(hidrocarboxicarbonilalquiltioalquil)fenoles de la siguiente fórmula general (F):



en la que R representa un hidrógeno o un alquilo de C₁-C₇, R' representa un alquilen de C₁-C₇ y R'' es un alquilo, arilo y/o cicloalquilo de C₄-C₁₈.

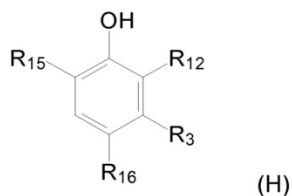
- 10 Esta fórmula general muestra que sólo están descritos compuestos que comprenden dos grupos -R'-S-R'-C(O)OR'', en los que R' representa un grupo alquilen que comprende de 1 a 7 átomos de carbono y R'' representa un grupo alquilo, arilo y/o cicloalquilo de 4 a 18 átomos de carbono.

La solicitud de patente US20080081929 describe un método de preparación de tiometilfenoles de estructura (G) representada a continuación:



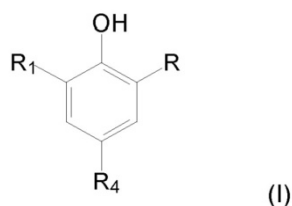
- 15 a partir de los precursores fenólicos correspondientes y mercaptanos de fórmula R²SH, donde R² representa un radical alquilo, que comprende eventualmente un radical arilo, lineal o ramificado, de C₁-C₁₆.

La patente DE19822251 divulga compuestos de estructura (H):



- 20 en la que al menos uno de los R₃, R₁₂, R₁₅ y R₁₆ representa un grupo -C_nH_{2n}-S-C_mCH_{2m}-COOR₁₃, donde R₁₃ representa un hidrógeno o alquilo, n representa 0, 1 ó 2 y m representa 1 ó 2.

La patente US6028131 describe la preparación de antioxidantes que responden a la siguiente fórmula (I):



donde R puede representar un grupo $-\text{CH}_2-\text{A}-\text{R}_2$, en el que A representa S o SO y R_2 puede ser un grupo $-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})\text{OR}_5$, donde m es igual a 1 ó 2 y R_5 es un radical alquilo C_1-C_{18} ; no comprendiendo los otros radicales R_1 y R_4 ningún átomo de azufre.

5 El documento *PETROLEUM CHEMISTRY*, 46 (4), 2006, 283-288 describe un procedimiento en el que un derivado fenólico aminado reacciona con un alquiltiol.

10 Un primer objetivo de la presente invención consiste en proponer un nuevo procedimiento de preparación de tales compuestos fenólicos azufrados, siendo dicho procedimiento más sencillo de realizar, principalmente en el plano industrial, más respetuoso con el medioambiente, utilizando compuestos menos tóxicos que los utilizados en los procedimientos de preparación de compuestos fenólicos azufrados conocidos en la técnica anterior, y más generalmente utilizando productos de partida cuya fuente son biorrecursos, en particular productos de partida procedentes de materias primas de origen vegetal o animal.

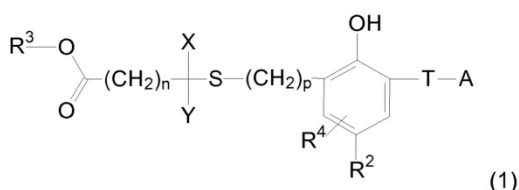
15 Una de las ventajas del procedimiento de preparación según la invención reside en el hecho de que los compuestos fenólicos azufrados obtenidos solo presentan pocos olores o ninguno, en particular olores desagradables, tales como los que se pueden sentir con algunos compuestos fenólicos azufrados preparados según los procedimientos de preparación conocidos y que conducen a compuestos fenólicos azufrados que contienen trazas de productos de partida nauseabundos que no han reaccionado, tales como los mercaptanos, en particular algunos n-alquilmercaptanos.

20 El procedimiento de preparación según la invención permite además alcanzar nuevos compuestos fenólicos azufrados preparados al menos en parte a partir de materias primas renovables, y más particularmente a partir de ácidos grasos de origen vegetal o animal. La presente invención ofrece así al experto en la técnica nuevos compuestos fenólicos azufrados que son menos tóxicos, más respetuosos con el medioambiente, y que solo presentan pocos olores o ninguno, en particular olores desagradables, tales como los que se pueden sentir con algunos compuestos fenólicos azufrados conocidos y que contienen trazas de productos de partida nauseabundos que no han reaccionado, tales como los mercaptanos, en particular algunos n-alquilmercaptanos.

25 Al igual que los compuestos fenólicos azufrados conocidos en la técnica anterior, los nuevos compuestos fenólicos azufrados de la invención pueden ser utilizados por ejemplo, y de forma no limitativa, como agentes antioxidantes, estabilizantes UV y estabilizantes térmicos, en numerosas aplicaciones, y particularmente en la preparación de materias plásticas, fibras sintéticas, elastómeros, adhesivos, aditivos lubricantes, etc.

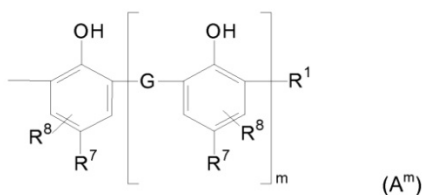
30 Todavía otros objetivos aparecerán en la descripción siguiente. Los objetivos citados anteriormente se alcanzan en su totalidad o al menos en parte, gracias a los compuestos de la presente invención.

De esta forma, y según un primer aspecto, la presente invención tiene como objetivo un procedimiento de preparación, a partir de materias primas de origen renovable, de compuestos fenólicos azufrados que responden a la siguiente fórmula (1):



35 en la que:

- A representa un radical R^1 o un radical de fórmula A^m :



- R^1 se elige entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo $-(\text{CH}_2)_p-\text{S}-\text{C}(\text{XY})-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{OR}^3$;
- R^2 se elige entre un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo $-(\text{CH}_2)_p-\text{S}-\text{C}(\text{XY})-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{OR}^3$;

- R^3 representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono;
- R^4 , R^7 y R^8 , idénticos o diferentes, se eligen, independientemente el uno del otro, entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo $-(CH_2)_p-S-C(XY)-(CH_2)_n-C(O)OR^3$;
- 5 • G se elige entre $-S_c-$, $-(CH_2)_a-$, $-C(CH_3)_2-$, $-[S(O)_b]_c-$ y $-W-$, donde W es un grupo aromático, eventualmente sustituido con uno o varios grupos alquilo;
- T se elige entre un enlace sencillo, $-S_v-$, $-(CH_2)_t-$, $-C(CH_3)_2-$, y $-[S(O)_u]_v-$;
- X e Y, independientemente el uno del otro, representan cada uno un radical elegido entre el átomo de hidrógeno y los grupos hidrocarbonados, lineales o ramificados, que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, y que eventualmente comprenden uno o varios heteroátomos elegidos entre oxígeno, nitrógeno y azufre;
- 10 • a y t, idénticos o diferentes e independientemente el uno del otro, representan cada uno un número entero comprendido entre 1 y 9, preferentemente entre 1 y 3, extremos incluidos;
- b y u, idénticos o diferentes e independientemente el uno del otro, representan cada uno un número entero igual a 1 ó 2;
- 15 • c y v, idénticos o diferentes e independientemente el uno del otro, representan cada uno un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos;
- m representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 20, extremos incluidos;
- n representa un número entero comprendido entre 8 y 20, extremos incluidos;
- 20 • p representa un número entero comprendido entre 1 y 10, extremos incluidos;
- entendiéndose que al menos uno de los grupos R^1 , R^2 o R^4 representa un grupo $-(CH_2)_p-S-C(XY)-(CH_2)_n-C(O)OR^3$, donde R^3 , X, Y, n y p son tal como se han definido anteriormente.

25 Por "grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono", se entienden cadenas hidrocarbonadas lineales o ramificadas, saturadas o insaturadas, que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente todavía de 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo elegidas entre metilo, etilo, propilo (n- o *iso*-propilo), butilo (n, *iso*- o *terc*-butilo), pentilo (n, *iso*- o *neo*-pentilo), hexilo, hexenilo, heptilo, heptenilo, octilo, octenilo, nonilo, nonenilo, decilo, decenilo, undecilo, undecenilo, dodecilo y dodecenilo, preferentemente elegidas entre metilo, etilo, n-propilo, *iso*-propilo, n-butilo, *iso*-butilo y *terc*-butilo.

30 Se prefieren los compuestos de fórmula (1) para los que X e Y representan cada uno un átomo de hidrógeno. Según otro modo de realización, se prefieren los compuestos de fórmula (1) para los que X representa el radical metilo, el radical etilo o un radical propilo e Y representa el átomo de hidrógeno. Se prefieren también los compuestos de fórmula (1) para los que R^4 representa el átomo de hidrógeno.

35 En un modo de realización, los compuestos de fórmula (1) preferidos son aquellos en los que -T- se elige entre un enlace sencillo, $-S_v-$, $-(CH_2)_t-$, $-C(CH_3)_2-$, $-[S(O)_u]_v-$, donde v representa un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos, preferentemente de 1 a 4, siendo t un número entero comprendido entre 1 y 9, preferentemente entre 1 y 3, extremos incluidos, y siendo u preferentemente igual a 2.

40 Según otro modo de realización, los compuestos de fórmula (1) son aquellos para los que m representa 0. En adelante se identificarán con la fórmula (1₀), a los compuestos de fórmula (1) para los que m representa 0 (cero). Como variante, los compuestos de fórmula (1) para los que m es diferente de 0 se identifican con la fórmula (1_m). Cuando m es diferente de 0, se prefieren los compuestos de fórmula (1_m) para los que m representa un número entero comprendido preferentemente entre 1 y 10, extremos incluidos, preferentemente todavía m es igual a 1, 2, 3, 4, 5 ó 6. El conjunto de los compuestos de fórmula (1_m) con los de fórmula (1₀) forma el conjunto de compuestos de fórmula (1).

45 Los compuestos de fórmula (1₀) para los que p es estrictamente superior a 1 e inferior o igual a 10, con los compuestos de fórmula (1_m) para los que p representa un número entero comprendido entre 1 y 10, extremos incluidos, forman los compuestos de fórmula general (1''). Estos compuestos de fórmula general (1'') son nuevos y por este motivo constituyen otro objetivo de la presente invención, tal como se indica más adelante.

50 También según otro modo de realización, se prefieren los compuestos de fórmula (1) para los que n representa 8, 9, 10, 11 ó 12, preferentemente todavía 8 ó 9. También se prefieren los compuestos de fórmula (1) para los que p representa 1, 2, 3 ó 4, preferentemente 1 ó 2, de forma muy preferida p es igual a 1.

Otro modo de realización preferido de la presente invención se refiere al procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula (1) que comprenden al menos dos, preferentemente al menos tres, preferentemente todavía al menos 4, grupos $-(CH_2)_p-S-C(XY)-(CH_2)_n-C(O)OR^3$, donde R^3 , X, Y, n y p son tales como se han definido anteriormente. En los compuestos de fórmula (1_m), se debe entender que los radicales R^7 por una parte y R^8 por otra parte pueden ser idénticos o diferentes, y son preferentemente idénticos.

5

Se prefieren muy particularmente los compuestos de fórmula (1) que presentan al menos una, al menos dos, al menos tres, al menos cuatro, incluso todas las características siguientes:

- R^1 se elige entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_p-S-C(XY)-(CH_2)_n-C(O)OR^3$;
- 10 • R^2 se elige entre un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_p-S-C(XY)-(CH_2)_n-C(O)OR^3$;
- R^3 representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;
- R^4 se elige entre el átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;
- 15 • T se elige entre un enlace sencillo, $-S_v-$, $-(CH_2)_t-$, $-C(CH_3)_2-$;
- X e Y, independientemente el uno del otro, representan cada uno un radical elegido entre el átomo de hidrógeno y los radicales alquilo, lineales o ramificados, que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono;
- t representa un número entero comprendido entre 1 y 3, extremos incluidos;
- v, representa un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos;
- 20 • m representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 10, extremos incluidos;
- n representa un número entero comprendido entre 8 y 20, extremos incluidos;
- p representa 1 ó 2, preferentemente p es igual a 1;
- entendiéndose que al menos uno de los grupos R^1 o R^2 representa un grupo $-(CH_2)_p-S-C(XY)-(CH_2)_n-C(O)OR^3$, donde R^3 , X, Y, n y p son tal como se han definido anteriormente.

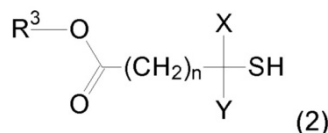
25 Se prefieren muy particularmente los compuestos de fórmula (1) que presentan al menos una, preferentemente al menos dos, preferentemente al menos tres, preferentemente al menos cuatro, preferentemente todas las características siguientes:

- R^1 se elige entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;
- 30 • R^2 representa un grupo $-(CH_2)_p-S-C(XY)-(CH_2)_n-C(O)OR^3$;
- R^3 representa metilo o etilo;
- R^4 representa el átomo de hidrógeno;
- T se elige entre un enlace sencillo, $-S_v-$, $-(CH_2)_t-$, $-C(CH_3)_2-$;
- X representa un radical elegido entre el átomo de hidrógeno y los radicales metilo, etilo, propilo y butilo;
- 35 • Y representa el átomo de hidrógeno;
- t representa un número entero comprendido entre 1 y 3, extremos incluidos;
- v, representa un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos;
- m representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos;
- n representa un número entero comprendido entre 8 y 12, extremos incluidos; y
- 40 • p es igual a 1.

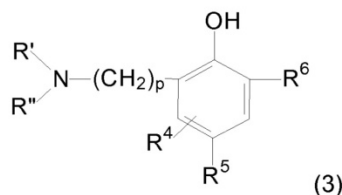
Así, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula (1) a partir de materias primas de origen renovable, y más particularmente a partir de ácidos grasos de origen vegetal o animal.

Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (1) tal como se ha definido anteriormente, comprendiendo dicho procedimiento al menos las siguientes etapas a) a c):

a) hacer reaccionar un mercaptoalcanoato de fórmula (2):



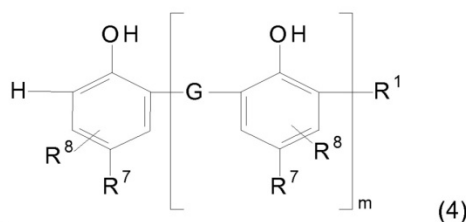
5 en la que R³, X, Y y n son tal como se han definido anteriormente, con un compuesto aminado de fórmula (3):



en la que R⁴ y p son tal como se han definido anteriormente y

- 10
- R' y R'', idénticos o diferentes, se eligen, independientemente el uno del otro, entre el átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, o bien forman juntos y con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo,
 - R⁵ representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo -(CH₂)_p-NR'R'', y
- 15
- R⁶ se elige entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo -(CH₂)_p-NR'R'',

b) eventualmente, hacer reaccionar el compuesto obtenido durante la etapa a) con un compuesto de fórmula (4):



20 en la que R¹, R⁷, R⁸, m y G son tal como se han definido anteriormente, por medio de una reacción de sustitución electrófila aromática, según técnicas bien conocidas por el experto en la técnica, y

c) extraer y luego purificar eventualmente el compuesto de fórmula (1).

Entre los heterociclos formados por R', R'' con el átomo de nitrógeno que los lleva, se pueden citar, de forma no limitativa y únicamente a modo de ejemplos, los heterociclos de 4, 5 ó 6 eslabones, saturados o insaturados, y que pueden contener uno o varios heteroátomos elegidos preferentemente entre el oxígeno, nitrógeno y azufre. Dichos heteroátomos son bien conocidos por el experto en la técnica, y están descritos por ejemplo en la solicitud US2008/0081929 y son preferentemente la piperidina, la pirrolidina, y la piperazina.

La reacción de condensación del compuesto de fórmula (2) con el compuesto de fórmula (3) se puede realizar según cualquier método conocido por el experto en la técnica. Esta reacción se puede realizar en medio disolvente o sin disolvente, eventualmente en presencia de un catalizador, a una temperatura comprendida normalmente, pero no exclusivamente, entre 90°C y 150°C, preferentemente a presión atmosférica, con una duración que varía entre una hora y algunas horas, por ejemplo entre 2 horas y 36 horas, según los sustratos considerados, la temperatura y la presión en el medio de reacción.

Los disolventes que se pueden utilizar en el procedimiento de la presente invención son de cualquier tipo conocido por el experto en la técnica y principalmente los disolventes orgánicos, acuosos e hidro-orgánicos. Ejemplos típicos

de disolventes utilizables en el procedimiento de la invención comprenden el agua, los alcoholes (en particular metanol, etanol), los glicoles, así como las mezclas de dos o varios de entre ellos en cualquier proporción.

El compuesto de fórmula (4) se somete a una reacción de sustitución electrófila aromática en presencia del compuesto obtenido durante la etapa a), eventualmente en presencia de un reactivo precursor del grupo T y eventualmente de un catalizador de tipo ácido de Lewis, según técnicas bien conocidas por el experto en la técnica y por ejemplo descritas en "*Advanced Organic Chemistry*", M.B. Smith & J. March, 5ª edición, 2001, capítulo 11, pp. 675 sqq.

Los compuestos de fórmula (4) pueden ser normalmente un fenol (caso de los compuestos de fórmula (4), donde m representa 0) o una resina fenólica (caso de los compuestos de fórmula (4), donde m es diferente de 0). Los compuestos de fórmula (4) son conocidos y están disponibles comercialmente o se preparan fácilmente a partir de modos de operación conocidos y disponibles en la bibliografía científica, la bibliografía de patentes, los Chemical Abstracts o incluso en internet.

Ejemplos no limitativos de resinas fenólicas comprenden, como ilustración de la invención y de forma no limitativa:

- las resinas fenol/aldehído, de tipo Novolac, por ejemplo resultantes de la reacción de para-alquilfenol con paraformaldehído en presencia de un ácido de Lewis; en este caso, la reacción con el sintón obtenido durante la etapa (a) se realiza preferentemente en presencia de paraformaldehído y de un ácido de Lewis;
- las resinas fenólicas azufradas de tipo Vultac®, que pueden proceder de la reacción de para-alquilfenol con cloruro de azufre (y eventualmente azufre adicional) así como eventualmente un ácido de Lewis; en este caso, la reacción con el sintón obtenido durante la etapa (a) se realiza preferentemente en presencia de cloruro de azufre o dicloruro de azufre, y eventualmente de un ácido de Lewis, tal como se describe por ejemplo en el documento WO2005037910;
- las resinas fenólicas con puentes gem-dimetilado resultantes de la reacción de oligomerización del orto-isopropenil-para-alquilfenol eventualmente en presencia de un ácido de Lewis; en este caso, la reacción con el sintón obtenido durante la etapa (a) se realiza preferentemente en presencia de un ácido de Lewis.

Los compuestos de fórmulas (2), (3) y (4) se obtienen y están disponibles comercialmente o se preparan fácilmente a partir de modos de operación conocidos y disponibles en las patentes, la bibliografía científica, los Chemical Abstracts o en internet.

De forma totalmente ventajosa, los compuestos de fórmula (2) se pueden obtener a partir de aceites o de grasas vegetales o animales, y/o de ácidos grasos naturales, según procedimientos conocidos por el experto en la técnica.

Como ejemplos, los compuestos de fórmula (2) se pueden obtener según los procedimientos descritos en las patentes FR 2424907, FR2603889, y en la solicitud de patente US20120232297.

Según un modo de realización particularmente preferido, los compuestos de fórmula (2) se obtienen a partir de aceites o de grasas vegetales o animales, que están mayoritariamente en forma de triglicéridos. Estos triglicéridos se someten (etapa a1) a una reacción de transesterificación catalítica básica o ácida, en presencia de un alcohol, preferentemente de un alcohol alifático, normalmente metanol o etanol, para obtener los ésteres de ácidos grasos correspondientes, con eliminación de glicerol.

Los ésteres de ácidos grasos comprenden generalmente y lo más a menudo uno o varios enlace(s) doble(s), y se somete(n) (etapa a) a continuación a una reacción de sulfhidratación, para obtener el mercapto-éster de fórmula (2).

Como variante, se pueden llevar a cabo una o varias reacciones de metátesis sobre los triglicéridos y/o los ésteres de ácidos grasos, para modificar o isomerizar el o los doble(s) enlace(s) presente(s) en las cadenas grasas, tal como se describe por ejemplo en el documento US20120232297.

Los aceites o grasas vegetales o animales, en adelante "aceites naturales", que se emplean en la etapa a1) pueden ser de cualquier tipo conocido por el experto en la técnica, y principalmente triésteres de glicerol y de ácidos grasos (que pueden también contener mono- y di-glicéridos) y que se encuentran en abundancia en la naturaleza, por ejemplo en las plantas oleaginosas y las grasas animales por no citar más que las fuentes más importantes de triglicéridos, en particular triglicéridos insaturados, es decir que comprenden un doble enlace carbono-carbono.

Los triglicéridos de ácidos grasos también pueden contener una cantidad más o menos importante de ácidos grasos libres. Cuando esta cantidad es relativamente elevada, normalmente superior a aproximadamente 5% en peso, puede ser ventajoso realizar un pretratamiento de los triglicéridos que consiste en una primera esterificación de dichos ácidos grasos libres en presencia de un alcohol y de un catalizador ácido, tal como el ácido sulfúrico o el ácido metanosulfónico, tal como se describe por ejemplo en la patente FR2929621. Los ácidos grasos libres previamente contenidos en los triglicéridos se convierten así en ésteres.

Los ácidos grasos libres presentes en los triglicéridos de partida también pueden encontrarse en cantidades más bajas, normalmente entre 0,1% en peso y 5% en peso, y en estos casos, un lavado básico puede ser suficiente para eliminarlos en forma de sales básicas.

5 La etapa a1) es una etapa de transesterificación del aceite natural (después del pretratamiento eventual de los ácidos grasos libres, tal como se indica anteriormente) que permite eliminar el glicerol.

10 Los glicéridos insaturados que se pueden utilizar proceden esencialmente de aceites o de grasas animales o vegetales, preferentemente vegetales, entre los que se pueden citar de modo indicativo y no limitativo el aceite de soja, el aceite de girasol, el aceite de lino, el aceite de colza, el aceite de ricino, el aceite de palma, el aceite de palmiste, el aceite de copra, el aceite de jatrofa, el aceite de algodón, el aceite de cacahuete, el aceite de oliva, el aceite de vernonia, el aceite de cufea, el aceite de hevea, el aceite de lunularia, el aceite de cártamo, el aceite de camelina, el aceite de *Calophyllum inophyllum*, el aceite de *Pongamia pinnata*, el sebo de buey, el aceite de cocina o de grasa, pero también pueden ser aceites hidráulicos o de lubricación.

15 La reacción de trans-esterificación de los triglicéridos se realiza generalmente en medio básico, en presencia de un alcohol, generalmente un monoalcohol, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, todavía más preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, de forma muy particularmente preferida de 1 a 4 átomos de carbono, y de forma totalmente preferida un alcohol de bajo peso molecular, por ejemplo metanol o etanol, siendo el metanol el más comúnmente utilizado por razones principalmente económicas. La reacción de trans-esterificación permite la obtención de ésteres de ácidos grasos, por ejemplo de ésteres metílicos cuando el alcohol utilizado es el metanol.

20 Los compuestos básicos que se pueden utilizar para la reacción de trans-esterificación pueden ser de cualquier tipo conocido por el experto en la técnica, y en particular se pueden elegir entre los óxidos, hidruros, hidróxidos, carbonatos, hidrógenocarbonatos, acetatos y otros alcoholatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, comprendiendo los alcoholatos procedentes de alcoholes preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono. Entre estos compuestos básicos, se prefiere el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, los alcoholatos de sodio y los alcoholatos de potasio. De forma totalmente preferida los compuestos básicos se eligen entre el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el metilato de sodio y el metilato de potasio, siendo estos dos últimos alcoholatos preferidos muy particularmente.

30 También se puede llevar a cabo la reacción de trans-esterificación en medio ácido tal como se indica en la solicitud internacional WO2011018228. En este caso, se puede utilizar por ejemplo el ácido metanosulfónico en disolución acuosa comercializado por la sociedad Arkema, por ejemplo una disolución acuosa de ácido metanosulfónico al 70% en peso en agua, o incluso del ácido metanosulfónico anhidro o AMSA, acrónimo para "*anhydrous methane sulphonic acid*" en lengua inglesa. La trans-esterificación en medio ácido presenta además la ventaja de permitir simultáneamente la esterificación de los ácidos grasos libres eventualmente presentes en los triglicéridos de ácidos grasos.

35 Después de la reacción de trans-esterificación, los ésteres de ácidos grasos están presentes en el medio de reacción con el glicerol. Este medio de reacción puede comprender cantidades más o menos importantes de agua según las condiciones en las que se ha llevado a cabo la reacción de trans-esterificación. El glicerol así como el agua eventual no son solubles en los ésteres de ácidos grasos y se separan de estos últimos por decantación o por cualquier otro medio que permita la separación de fases.

40 Tal como se ha indicado anteriormente, los ésteres insaturados precursores de los compuestos de fórmula (2) también se pueden obtener por metátesis cruzada a partir de otros ésteres insaturados, incluso de glicéridos (estos últimos se someterán a continuación a una etapa de trans-esterificación con un alcohol tal como se indica más arriba), tales como por ejemplo los definidos anteriormente. Las reacciones de metátesis son bien conocidas por el experto en la técnica y requieren a menudo una reacción intermolecular entre dos compuestos portadores cada uno de al menos un doble enlace, tal como se describe por ejemplo en las solicitudes WO2009047444 y US20120232297.

50 Estas reacciones de metátesis se llevan a cabo ventajosamente a partir de ésteres metílicos insaturados y por ejemplo, y de forma no limitativa, los elegidos entre el palmitoleato de metilo, el araquidonato de metilo, solos o en mezcla de dos o varios entre ellos en cualquier proporción. Según este modo de realización, el 9-octadecen-1,18-dioato de dimetilo se puede obtener fácilmente por ejemplo por metátesis de oleato de metilo y/o de palmitoleato de metilo.

55 Así pues, las fuentes de ésteres insaturados son muy numerosas y variadas, y ejemplos indicativos y no limitativos de ésteres metílicos portadores de una insaturación susceptible de ser sufhidratada comprenden, de forma indicativa y no limitativa, los hexenoatos de metilo, los decenoatos de metilo, los undecenoatos de metilo, los dodecenoatos de metilo, el oleato de metilo, el linoleato de metilo, el miristileato de metilo, el palmitoleato de metilo, el linoleato de metilo, el linolenato de metilo, el araquidonato de metilo, el ricinoleato de metilo, el 9-octadecen-1,18-dioato de dimetilo, así como las mezclas de dos o varios de entre ellos en cualquier proporción.

Preferentemente los ésteres insaturados se eligen entre los decenoatos de metilo y los undecenoatos de metilo, preferentemente todavía entre el decen-9-oato de metilo y el undecen-10-oato de metilo.

5 Según otra variante, los ésteres insaturados precursores de los compuestos de fórmula (2) también se pueden obtener a partir de los ácidos correspondientes, que se someten a una reacción de esterificación, en presencia de un alcohol, por ejemplo el metanol, según las técnicas de esterificación clásicas bien conocidas por el experto en la técnica.

10 Ejemplos indicativos y no limitativos de ácidos precursores de ésteres insaturados comprenden, de forma no limitativa, los ácidos hexenoicos, decenoicos, undecenoicos, dodecenoicos, oléico, linoleico, mirístico, palmítico, linoleico, linolénico, araquidónico, ricinoleico, los diácidos y triácidos que se pueden obtener por metátesis cruzada según los métodos clásicos de síntesis por metátesis, tal como se indica anteriormente, y por ejemplo el 9-octadecen-1,18-dioico. Preferentemente, dichos ácidos se eligen entre los decenoicos y los undecenoicos y las mezclas de dos o varios de entre ellos en cualquier proporción, preferentemente todavía entre el decen-9-oico y el undecen-10-oico.

15 Los compuestos de fórmula (2) se pueden preparar fácilmente a partir de los ésteres insaturados descritos anteriormente por reacción de sulfhidratación (etapa a2) según las técnicas conocidas por el experto en la técnica. Por "reacción de sulfhidratación" se entiende la introducción de un grupo -SH en una insaturación tal como se ilustra en el siguiente esquema:



20 El doble enlace carbono-carbono presente en el éster insaturado también puede ser sulfhidratado en una o dos etapas, según una reacción clásica de adición radicalaria por acción del sulfuro de hidrógeno (tal como se describe por ejemplo en el documento FR2424907) o de un precursor del sulfuro de hidrógeno, por ejemplo el ácido tioacético (tal como se describe por ejemplo en el documento US4701492), un mercaptano terciario, por ejemplo el *tert*-butilmercaptano (tal como se describe por ejemplo en el documento FR2603889), o por adición catalítica de hidrógeno azufrado (tal como se describe por ejemplo en el documento US4102931).

25 Así, el agente de sulfhidratación utilizado para la sulfhidratación del éster insaturado en compuesto de fórmula (2) puede ser de cualquier tipo conocido por el experto en la técnica y por ejemplo elegido entre el sulfuro de hidrógeno, el ácido tioacético (ATA), y otros compuestos conocidos por el experto en la técnica y habitualmente utilizados en las reacciones de sulfhidratación de compuestos orgánicos.

30 Esta reacción de sulfhidratación se lleva a cabo ventajosamente en presencia de un catalizador ácido homogéneo o heterogéneo y/o con irradiación con luz ultravioleta (UV), bien por fotólisis directa a longitudes de onda comprendidas entre 180 nm y 300 nm, bien en presencia de foto-iniciadores. Según un modo de realización preferido la reacción de sulfhidratación se lleva a cabo sin catalizador, y con irradiación UV.

35 Esta reacción de sulfhidratación se puede llevar a cabo en presencia o en ausencia de disolvente, preferentemente en presencia de uno o varios disolventes que se pueden elegir ventajosamente por su transparencia a la luz UV según la longitud de onda utilizada y la facilidad de su separación del medio de reacción. Dichos disolventes se pueden elegir entre los alcanos ligeros (1 a 6 átomos de carbono), los éteres de etilenglicol, los hidrocarburos aromáticos, los hidrocarburos alifáticos, y otros, así como las mezclas de dos o varios de entre ellos en cualquier proporción.

40 Como variante, la reacción de sulfhidratación se puede llevar a cabo en presencia de uno o varios, preferentemente uno, compuesto(s) capaz(es) de formar radicales libres. Dichos compuestos son conocidos por el experto en la técnica y se pueden elegir por ejemplo entre los peróxidos y de forma indicativa y no limitativa, entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de sodio o de potasio, los hidroperóxidos de *tert*-alquilo (por ejemplo de *tert*-butilo), los peróxidos de *tert*-alquilo, los perésteres de *tert*-alquilo, el hidroperóxido de cumeno, el azo-bis-*iso*-butironitrilo, y otros, y las mezclas de dos o varios de entre ellos en cualquier proporción.

45 Cuando la reacción de sulfhidratación descrita anteriormente se lleva a cabo por acción del ácido tioacético en presencia de un iniciador de radicales libres y/o por irradiación con luz UV tal como se ha descrito anteriormente, esta reacción va seguida por una reacción de metanolisis en medio ácido que permite liberar el mercaptano de fórmula (2) deseado así como el acetato de metilo eliminado (por ejemplo y de forma no limitativa) de forma continua del medio por destilación azeotrópica. Esta reacción de metanolisis es bien conocida y se puede realizar según cualquier técnica clásica.

50 Al finalizar la etapa de sulfhidratación (etapa a2), los mercapto-ésteres de fórmula (2) se pueden obtener en forma de mezclas de isómeros (mercaptanos primarios, secundarios y/o terciarios) que a continuación se pueden separar y eventualmente purificar según técnicas clásicas de separación y/o purificación, por ejemplo por destilación, a presión atmosférica o a presión reducida según la naturaleza del mercaptano de interés que se va a recuperar.

- Como variante, y también según otro modo de realización, los ésteres insaturados precursores de los compuestos de fórmula (2) se pueden obtener a partir de ésteres grasos insaturados, incluso de glicéridos, tales como por ejemplo los definidos anteriormente, estando previamente sometidos estos últimos a una etapa de transesterificación con un alcohol tal como se indica anteriormente. Estos ésteres grasos insaturados se pueden tratar a continuación por pirólisis según técnicas bien conocidas por el experto en la técnica. Este tratamiento por pirólisis está particularmente bien adaptado al tratamiento del ricinoleato de metilo, para el que la pirólisis permite obtener de forma selectiva el undecen-10-oato de metilo.
- Los ésteres insaturados resultantes de uno o varios de estos tratamientos (transesterificación, metátesis, pirólisis y otros), y después de separación de los productos de reacción (principalmente diésteres insaturados, monoésteres insaturados, alquenos y otros) se someten a continuación a una reacción de sulfhidratación tal como se ha descrito anteriormente para obtener los compuestos de fórmula (2).
- Ejemplos de compuestos de fórmula (2) particularmente preferidos para la síntesis de los compuestos de fórmula (1) según la presente invención son, de forma no limitativa el mercaptodecanoato de metilo y el mercaptoundecanoato de metilo.
- El procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula (1) según la invención comprende también la reacción de al menos un compuesto de fórmula (2) descrito anteriormente, con un derivado fenólico de fórmula (3), tal como se ha descrito anteriormente.
- Los derivados fenólicos de fórmula (3) son derivados fenólicos aminados y fácilmente accesibles comercialmente o también fácilmente preparados a partir de modos de operación conocidos en las patentes, la bibliografía científica, los Chemical Abstracts o internet. Estos compuestos también pueden ser intermedios de síntesis no aislados tal como se ha descrito en la bibliografía (US2008081929).
- Cada grupo aminado del compuesto de fórmula (3) reacciona con un mercapto-éster de fórmula (2) en las condiciones conocidas y descritas en la bibliografía, por ejemplo en los documentos US2008081929 y US4857572.
- Ejemplos de compuestos de fórmula (3) comprenden, como ejemplos no limitativos, el 2-(N,N-dimetilamino-etil)fenol (n° CAS 94-54-2), el 2,4-bis[(N,N-dimetilamino)metil]-6-metilfenol (n° CAS 5424-54-4), el 2,4,6-tris[(N,N-dimetilaminometil)fenol (n° CAS 90-72-2).
- Los compuestos obtenidos después de la reacción de un compuesto de fórmula (2) con un compuesto de fórmula (3) corresponden a los compuestos de fórmula (1_A) en la que T representa un enlace y A representa R¹.
- Los compuestos de fórmula (1), diferentes a los compuestos de fórmula (1_A), es decir los compuestos para los que T no representa un enlace y/o A representa el radical (A^m) se pueden obtener fácilmente por reacción de un reactivo portador de un grupo T y/o de un compuesto de fórmula (4) definido anteriormente, tal como se indica anteriormente, según métodos bien conocidos por el experto en la técnica.
- Como ejemplo y de forma no limitativa:
- los compuestos de fórmula (1) para los que T representa S se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (1_A) tal como se ha definido anteriormente representando R¹ el átomo de hidrógeno, y de un compuesto de fórmula (4), en presencia de dicloruro de azufre (S₂Cl₂) o de cloruro de azufre (S₂Cl₂), en presencia de un disolvente, a una temperatura comprendida entre -10°C y 40°C, durante un tiempo generalmente comprendido entre 30 minutos y 3 horas;
 - los compuestos de fórmula (1) para los que T representa S_c donde c representa 2, 3, 4, 5 ó 6, se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (1_A) tal como se ha definido anteriormente representando R¹ el átomo de hidrógeno, y de un compuesto de fórmula (4), en presencia de cloruro de azufre (S₂Cl₂), eventualmente de azufre (S₈) y eventualmente de un disolvente orgánico, a una temperatura comprendida entre 50°C y 160°C, durante un tiempo generalmente comprendido entre 30 minutos y 3 horas;
 - los compuestos de fórmula (1) para los que T representa -(CH₂)- se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (1_A), tal como se ha definido anteriormente representando R¹ el átomo de hidrógeno, y de un compuesto de fórmula (4), en presencia de formaldehído (CH₂O), a una temperatura generalmente comprendida entre 60°C y 150°C;
 - los compuestos de fórmula (1) para los que T representa -C(CH₃)₂-, se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (1_A) para el que R¹ representa un grupo *iso*-propenilo y de un compuesto de fórmula (4), en presencia de un ácido de Lewis, tal como el trietilaluminio, de un disolvente y en un rango de temperatura que va de 60°C a 150°C, para una duración que puede ser de 30 minutos a 6 horas, y
 - los compuestos de fórmula (1) para los que T representa -[S(O)_b]_c-, se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (1_A) para el que T representa S_c, donde c representa 2, 3, 4, 5 ó 6, en presencia de

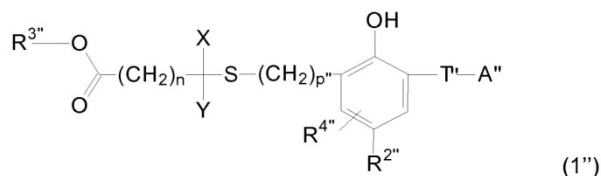
un agente oxidante (tal como el peróxido de hidrógeno) y de un disolvente orgánico, a temperatura comprendida entre 0°C y 40°C durante un tiempo comprendido entre 1 hora y 48 horas.

El procedimiento según la presente invención que permite preparar los compuestos de fórmula (1), tal como se ha definido anteriormente, a partir de un triglicérido, preferentemente de origen natural, comprende así al menos las etapas siguientes:

- 5
- a0) suministrar al menos un triglicérido;
- a1) transesterificar dicho al menos un triglicérido, en presencia de un alcohol y eliminar el glicerol formado, para obtener un éster insaturado;
- a1') tratar eventualmente por metátesis o pirólisis dicho éster insaturado;
- 10 a2) sulfhidratar el éster insaturado de la etapa a1) o a1') para obtener el mercapto-éster de fórmula (2), tal como se ha definido anteriormente;
- a) hacer reaccionar del mercapto-éster de fórmula (2) tal como se ha definido anteriormente con un compuesto fenólico aminado de fórmula (3) tal como se ha definido anteriormente, para obtener los compuestos de fórmula (1A) tal como se ha definido anteriormente;
- 15 b) eventualmente, hacer reaccionar el compuesto obtenido en la etapa a) con un compuesto de fórmula (4), eventualmente en presencia de un reactivo portador del grupo T;
- c) extraer y luego purificar eventualmente los compuestos obtenidos en la etapa b).

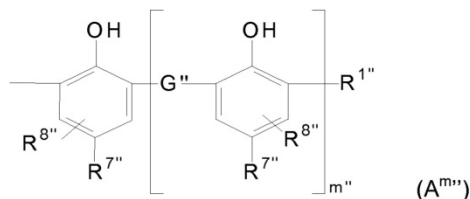
20 Tal como se ha indicado anteriormente, los compuestos de fórmula (1₀) para los que p es estrictamente superior a 1 e inferior o igual a 10, con los compuestos de fórmula (1_m) para los que p representa un número entero comprendido entre 1 y 10, extremos incluidos, son nuevos y por este motivo son otro objetivo de la presente invención.

Así, otro objetivo de la presente invención se refiere a los compuestos de fórmula (1''):



25 en la que:

- A'' representa un radical R¹'' o un radical de fórmula A^{m''}:



- R¹'' se elige entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$;
 - 30 R²'' se elige entre un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$;
 - R³'' representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono;
 - R⁴'', R⁷'' y R⁸'', idénticos o diferentes, se eligen independientemente el uno del otro, entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$;
- 35

- G'' se elige entre $-S_{c''}$, $-(CH_2)_{a''}$, $-C(CH_3)_2$, $-[S(O)_{b''}]_{c''}$ y $-W''$, donde W'' es un grupo aromático, eventualmente sustituido con uno o varios grupos alquilo;
- T'' se elige entre un enlace sencillo, $-S_{v''}$, $-(CH_2)_{t''}$, $-C(CH_3)_2$, y $-[S(O)_{u''}]_{v''}$;
- 5 • X'' e Y'' , independientemente el uno del otro, representan cada uno un radical elegido entre el átomo de hidrógeno y los grupos hidrocarbonados, lineales o ramificados, que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, y que eventualmente comprenden uno o varios heteroátomos elegidos entre el oxígeno, nitrógeno y azufre;
- a'' y t'' , idénticos o diferentes e independientemente el uno del otro, representan cada uno un número entero comprendido entre 1 y 9, preferentemente entre 1 y 3, extremos incluidos;
- 10 • b'' y u'' , idénticos o diferentes e independientemente el uno del otro, representan cada uno un número entero igual a 1 ó 2;
- c'' y v'' , idénticos o diferentes e independientemente el uno del otro, representan cada uno un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos;
- m'' representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 20, extremos incluidos;
- 15 • n'' representa un número entero comprendido entre 8 y 20, extremos incluidos;
- p'' representa un número entero comprendido entre 1 y 10, extremos incluidos;
- entendiéndose que al menos uno de los grupos $R^{1''}$, $R^{2''}$ o $R^{4''}$ representa un grupo $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')$ - $(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$, donde $R^{3''}$, X'' , Y'' , n'' y p'' son tal como se han definido anteriormente, y
- entendiéndose que cuando $p'' = 1$, entonces A'' representa un radical de fórmula $A^{m''}$.
- 20 El conjunto de los compuestos de fórmula (1'') está comprendido en el conjunto de los compuestos de fórmula (1). Así, los compuestos de fórmula (1'') se pueden preparar según el modo de operación descrito para la obtención de los compuestos de fórmula (1). De igual modo, y salvo indicación contraria, las definiciones y preferencias dadas para los diferentes sustituyentes de los compuestos de fórmula (1) se aplican también a los sustituyentes de los compuestos de fórmula (1'').
- 25 En particular, se prefieren los compuestos de fórmula (1'') para los que X'' e Y'' representan cada uno el átomo de hidrógeno. Se prefieren también los compuestos de fórmula (1'') para los que X'' representa el radical metilo, el radical etilo o un radical propilo e Y'' representa el átomo de hidrógeno. Además se prefieren los compuestos de fórmula (1'') para los que $R^{4''}$ representa el átomo de hidrógeno.
- 30 En un modo de realización, los compuestos de fórmula (1'') preferidos son aquellos en los que $-T''$ se elige entre un enlace sencillo, $-S_{v''}$, $-(CH_2)_{t''}$, $-C(CH_3)_2$, $-[S(O)_{u''}]_{v''}$, donde v'' representa un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos, preferentemente 1 a 4, t'' es preferentemente un número entero comprendido entre 1 y 9 y preferentemente entre 1 y 3, extremos incluidos, u'' es preferentemente igual a 2.
- También se prefieren los compuestos de fórmula (1'') para los que m'' representa un número entero igual a 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 y p'' representa un número entero igual a 1, 2, 3 ó 4.
- 35 También según otro modo de realización, se prefieren los compuestos de fórmula (1'') para los que n'' representa 8, 9, 10, 11 o 12, preferentemente todavía 8 ó 9. También se prefieren los compuestos de fórmula (1'') para los que m'' es igual a 1, 2, 3 ó 4, y p'' representa 2, 3 ó 4, preferentemente 2.
- Otro modo de realización preferido de la presente invención reagrupa los compuestos de fórmula (1'') que comprenden 2, 3 ó 4, preferentemente 2 ó 3, preferentemente 2 grupos $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')$ - $(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$, donde $R^{3''}$, X'' , Y'' , n'' y p'' son tal como se han definido anteriormente. En los compuestos de fórmula (1''), se debe entender que los radicales $R^{2''}$ pueden ser idénticos o diferentes, y preferentemente son idénticos.
- 40 Muy particularmente se prefieren los compuestos de fórmula (1'') que presentan al menos una, al menos, dos, al menos tres, al menos cuatro, incluso todas las características siguientes:
 - 45 • $R^{1''}$ se elige entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')$ - $(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$;
 - $R^{2''}$ se elige entre un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')$ - $(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$;
 - $R^{3''}$ representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;

- $R^{4''}$ se elige entre el átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;
- T'' se elige entre un enlace sencillo, $-S_{v''}$, $-(CH_2)_{t''}$ y $-C(CH_3)_2$;
- X'' e Y'' , independientemente el uno del otro, representan cada uno un radical elegido entre el átomo de hidrógeno y los radicales alquilo, lineales o ramificados, que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono;
- t'' representa un número entero comprendido entre 1 y 3, extremos incluidos;
- v'' representa un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos;
- m'' representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 10, extremos incluidos;
- n'' representa un número entero comprendido entre 8 y 20, extremos incluidos;
- p'' representa 2;
- entendiéndose que al menos uno de los grupos $R^{1''}$ o $R^{2''}$ representa un grupo $-(CH_2)_p''-S-C(X''Y'')''-(CH_2)_n''-C(O)OR^{3''}$, donde $R^{3''}$, X'' , Y'' , n'' y p'' son tal como se han definido anteriormente,

y preferentemente todavía aquellos que presentan al menos una, al menos dos, al menos tres, al menos cuatro, incluso todas las siguientes características:

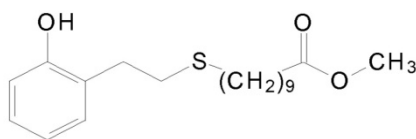
- $R^{1''}$ se elige entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;
- $R^{2''}$ representa un grupo $-(CH_2)_p''-S-C(X''Y'')''-(CH_2)_n''-C(O)OR^{3''}$;
- $R^{3''}$ representa metilo o etilo;
- $R^{4''}$ representa el átomo de hidrógeno;
- T'' se elige entre un enlace sencillo, $-S_{v''}$, $-(CH_2)_{t''}$ y $-C(CH_3)_2$;
- X'' representa un radical elegido entre el átomo de hidrógeno y los radicales metilo, etilo, propilo y butilo;
- Y'' representa el átomo de hidrógeno;
- t'' representa un número entero comprendido entre 1 y 3, extremos incluidos;
- v'' representa un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos;
- m'' representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos;
- n'' representa un número entero comprendido entre 8 y 12, extremos incluidos; y
- p'' es igual a 1;

Gracias a la presente invención, ahora es posible proponer nuevos compuestos fenólicos azufrados que son menos tóxicos, más respetuosos con el medioambiente, y que solo presentan pocos olores o ninguno, en particular olores desagradables, tales como los que se pueden sentir con algunos compuestos fenólicos azufrados conocidos y que comprenden trazas de productos de partida nauseabundos que no han reaccionado, tales como los mercaptanos, en particular ciertos n-alquilmercaptanos.

Los compuestos fenólicos según la presente invención presentan buenas propiedades como agentes antioxidantes, y particularmente propiedades mejoradas en relación a los agentes antioxidantes de la familia de los compuestos fenólicos conocidos en la técnica anterior, lo que permite su utilización como antioxidantes, estabilizantes UV, estabilizantes térmicos, y otros.

De esta forma, y también según otro aspecto, la presente invención se refiere a la utilización de al menos un compuesto fenólico azufrado de fórmula (1'') tal como se ha definido anteriormente, como antioxidante, estabilizante UV, estabilizante térmico, en numerosas aplicaciones, y particularmente en la preparación de materias plásticas, fibras sintéticas, elastómeros, adhesivos, aditivos, lubricantes, etc.

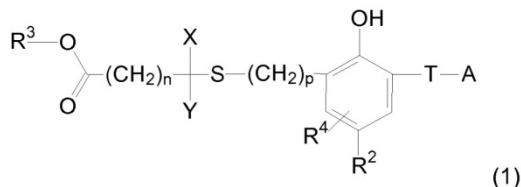
Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1: Preparación del 2-(10-metil(etiltio)decanoato)fenol a partir del aceite de soja

- 5 Se trata el aceite de soja con alúmina para reducir su contenido en peróxidos a menos de 10 miliequivalentes por kg de aceite de soja. A continuación, se desgasifica el aceite de soja mediante borboteo de nitrógeno durante 30 minutos. A continuación, el aceite de soja tratado se almacena en un recipiente en atmósfera de nitrógeno hasta su utilización.
- En un autoclave de 500 ml de acero inoxidable, equipado con un dispositivo de agitación magnética, un dispositivo de calentamiento, una compuerta de introducción de gas y una válvula, se introducen 250 ml de aceite de soja desperoxidado y desgasificado, como antes.
- 10 Un tubo de vidrio sellado que contiene 35 mg de cloruro de (triciclohexilfosfina)(benciliden)rutenio disuelto en 5 ml de tolueno se inserta en el autoclave. El autoclave se cierra, y luego se pone en atmósfera inerte de nitrógeno durante 3 ciclos de purga a vacío/colocado con ligera presión de nitrógeno (550 kPa). A continuación, se purga el sistema a vacío una última vez antes de introducir el etileno en el medio, manteniendo una presión de 2,7 MPa, y que se mantendrá a lo largo del ensayo.
- 15 Se inicia la agitación para romper el tubo de vidrio que contiene al catalizador y luego se eleva la temperatura del medio a 30°C y se mantiene durante 10 horas.
- Al final del ensayo, se enfría el autoclave, se lleva a presión atmosférica y se purifica el contenido mediante el paso sobre alúmina para eliminar el cloruro de (triciclohexilfosfina)(benciliden)rutenio. A continuación, se purifica el medio de reacción por destilación para separar los subproductos del tris-(9-decenoato) de glicerol. El producto esperado se obtiene con un rendimiento superior al 70%.
- 20 Se lleva a cabo una etapa de metanolisis de los productos sobre el tris-(9-decenoato) de glicerol para recuperar por una parte el glicerol y por otra parte el 9-decenoato de metilo.
- El 9-decenoato de metilo obtenido de esta forma (156 g) se introduce en un reactor fotoquímico que comprende un circuito de reacción, con 100 g de pentano y 60 equivalentes molares de sulfuro de hidrógeno licuado (1.806 g condensados a 20°C a una presión de 17,5 bares es decir 1,75 MPa). La mezcla se recircula a razón de 60 l/h en un circuito de reacción en el que se somete a radiaciones UV (longitud de onda: 254 nm, potencia: 12 vatios) durante 3 horas a una temperatura de 38°C, y una presión de 23 bares (2,3 MPa).
- 25 El exceso de sulfuro de hidrógeno se purga a continuación hacia un oxidador térmico por descompresión del medio, y luego por separación del nitrógeno. A continuación, se destila la mezcla para eliminar el disolvente y los sulfuros formados, a una temperatura de 130°C, a una presión de 5 mbares (500 Pa). El mercapto-9-decanoato de metilo se obtiene con una pureza superior a 98,5%.
- 30 En un reactor de doble envoltura equipado con un sistema de agitación y un refrigerante, se mezclan 115,7 g (0,7 moles) de 2(dimetilaminoetil)fenol y 152,7 g de 10-mercaptodecanoato de metilo (0,7 moles) durante un tiempo de 36 horas a 150°C. La dimetilamina se retira del medio en continuo mediante arrastre con nitrógeno.
- 35 El producto bruto de reacción se retira del medio, se lava con agua y la fase orgánica destilada a presión reducida para dar el 2-(10-metil(etiltio)-decanoato)fenol esperado.

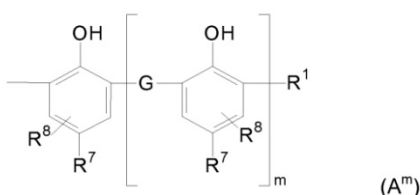
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación, a partir de materias primas de origen renovable, de compuestos fenólicos azufrados que responden a la siguiente fórmula (1):



5 en la que:

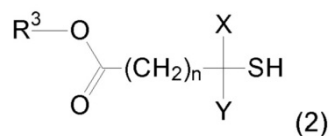
- A representa un radical R¹ o un radical de fórmula A^m:



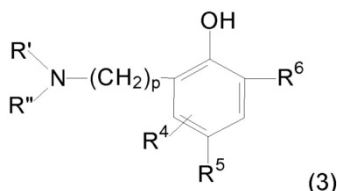
- R¹ se elige entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_p-S-C(XY)-(CH_2)_n-C(O)OR^3$;
- 10 • R² se elige entre un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_p-S-C(XY)-(CH_2)_n-C(O)OR^3$;
- R³ representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono;
- R⁴, R⁷ y R⁸, idénticos o diferentes, se eligen, independientemente el uno del otro, entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo $-(CH_2)_p-S-C(XY)-(CH_2)_n-C(O)OR^3$;
- 15 • G se elige entre $-S_c-$, $-(CH_2)_a-$, $-C(CH_3)_2-$, $-[S(O)_b]_c-$ y $-W-$, donde W es un grupo aromático, eventualmente sustituido con uno o varios grupos alquilo;
- T se elige entre un enlace sencillo, $-S_v-$, $-(CH_2)_t-$, $-C(CH_3)_2-$, y $-[S(O)_u]_v-$;
- 20 • X e Y, independientemente el uno del otro, representan cada uno un radical elegido entre el átomo de hidrógeno y los grupos hidrocarbonados, lineales o ramificados, que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, y eventualmente comprenden uno o varios heteroátomos elegidos entre oxígeno, nitrógeno y azufre;
- a y t, idénticos o diferentes e independientemente el uno del otro, representan cada uno un número entero comprendido entre 1 y 9, preferentemente entre 1 y 3, extremos incluidos;
- 25 • b y u, idénticos o diferentes e independientemente el uno del otro, representan cada uno un número entero igual a 1 ó 2;
- c y v, idénticos o diferentes e independientemente el uno del otro, representan cada uno un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos;
- m representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 20, extremos incluidos;
- 30 • n representa un número entero comprendido entre 8 y 20, extremos incluidos;
- p representa un número entero comprendido entre 1 y 10, extremos incluidos;
- entendiéndose que al menos uno de los grupos R¹, R² o R⁴ representa un grupo $-(CH_2)_p-S-C(XY)-(CH_2)_n-C(O)OR^3$, donde R³, X, Y, n y p son tal como se han definido anteriormente,

comprendiendo dicho procedimiento al menos las etapas a) a c) siguientes:

- 35 a) hacer reaccionar un mercaptoalcanoato de fórmula (2):



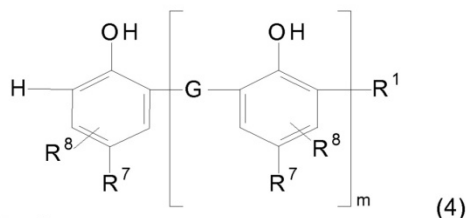
en la que R³, X, Y y n son tal como se han definido anteriormente, con un compuesto aminado de fórmula (3):



5 en la que R⁴ y p son tal como se han definido anteriormente y

- R' y R'', idénticos o diferentes, se eligen, independientemente el uno del otro, entre el átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, o bien forman juntos y con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo,
- R⁵ representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo -(CH₂)_p-NR'R'', y
- R⁶ se elige entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo -(CH₂)_p-NR'R'',

b) eventualmente, hacer reaccionar el compuesto obtenido durante la etapa a) con un compuesto de fórmula (4):



15 en la que R¹, R⁷, R⁸, m y G son tal como se han definido anteriormente, por medio de una reacción de sustitución electrófila aromática, y

c) extraer y luego purificar eventualmente el compuesto de fórmula (1).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los radicales X e Y del compuesto de fórmula (1) representan cada uno el átomo de hidrógeno.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el radical R⁴ del compuesto de fórmula (1) representa el átomo de hidrógeno.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de fórmula (1) presenta al menos una, preferentemente al menos dos, preferentemente al menos tres, preferentemente al menos cuatro, preferentemente todas las siguientes características:

- R¹ se elige entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;
- R² representa un grupo -(CH₂)_p-S-C(XY)-(CH₂)_n-C(O)OR³;
- R³ representa metilo o etilo;
- R⁴ representa el átomo de hidrógeno;
- T se elige entre un enlace sencillo, -S_v-, -(CH₂)_t- y -C(CH₃)₂-;

- X representa un radical elegido entre el átomo de hidrógeno y los radicales metilo, etilo, propilo y butilo;
- Y representa el átomo de hidrógeno;
- t representa un número entero comprendido entre 1 y 3, extremos incluidos;
- v representa un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos;
- m representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos;
- n representa un número entero comprendido entre 8 y 12, extremos incluidos; y
- p es igual a 1.

5
10 **5.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de fórmula (4) se elige entre las resinas fenol/aldehído, las resinas fenólicas azufradas y las resinas fenólicas con puentes gem-dimetilado resultantes de la reacción de oligomerización del *orto*-isopropenil-para-alkilfenol.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos las siguientes etapas:

a0) suministrar al menos un triglicérido;

15 a1) transesterificar dicho al menos un triglicérido, en presencia de un alcohol y eliminar el glicerol formado, para obtener un éster insaturado;

a1') tratar eventualmente por metátesis o pirólisis dicho éster insaturado;

a2) sulfhidratar el éster insaturado de la etapa a1) o a1') para obtener el mercapto-éster de fórmula (2), tal como se ha definido anteriormente;

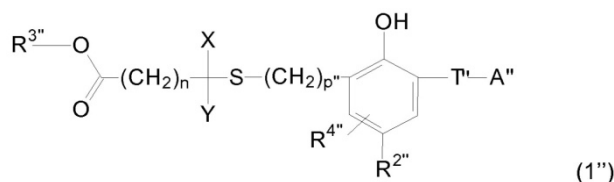
20 a) hacer reaccionar el mercapto-éster de fórmula (2) tal como se ha definido en la reivindicación 1 con un compuesto fenólico aminado de fórmula (3) tal como se ha definido en la reivindicación 1;

b) eventualmente, hacer reaccionar el compuesto obtenido en la etapa a) con un compuesto de fórmula (4), tal como se ha definido en la reivindicación 1, eventualmente en presencia de un reactivo portador del grupo T, tal como se ha definido en la reivindicación 1;

c) extraer y luego purificar eventualmente los compuestos obtenidos en la etapa b).

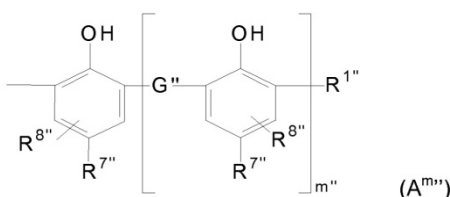
25 **7.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la materia prima de origen renovable es un triglicérido que procede de aceites o de grasas animales o vegetales, preferentemente vegetales, elegidos entre el aceite de soja, el aceite de girasol, el aceite de lino, el aceite de colza, el aceite de ricino, el aceite de palma, el aceite de palmiste, el aceite de copra, el aceite de jatrofa, el aceite de algodón, el aceite de cacahuete,
30 el aceite de oliva, el aceite de veronía, el aceite de cufea, el aceite de hevea, el aceite de lunularia, el aceite de cártamo, el aceite de camelina, el aceite de *Calophyllum inophyllum*, el aceite de *Pongamia pinnata*, el sebo de buey, el aceite de cocina o de grasa, pero también pueden ser aceites hidráulicos o de lubricación.

8. Compuesto de fórmula (1''):



en la que:

- 35 • A'' representa un radical R^{1''} o un radical de fórmula A^{m''}:



- $R^{1''}$ se elige entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$;
- $R^{2''}$ se elige entre un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$;
- 5 • $R^{3''}$ representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono;
- $R^{4''}$, $R^{7''}$ y $R^{8''}$, idénticos o diferentes, se eligen independientemente el uno del otro, entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$;
- 10 • G'' se elige entre $-S_{c''}$, $-(CH_2)_{a''}$, $-C(CH_3)_2$, $-[S(O)_{b''}]_{c''}$ y $-W''$, donde W'' es un grupo aromático, eventualmente sustituido con uno o varios grupos alquilo;
- T'' se elige entre un enlace sencillo, $-S_{v''}$, $-(CH_2)_{t''}$, $-C(CH_3)_2$, y $-[S(O)_{u''}]_{v''}$;
- X'' e Y'' , independientemente el uno del otro, representan cada uno un radical elegido entre el átomo de hidrógeno y los grupos hidrocarbonados, lineales o ramificados, que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, y que eventualmente comprenden uno o varios heteroátomos elegidos entre el oxígeno, nitrógeno y azufre;
- 15 • a'' y t'' , idénticos o diferentes e independientemente el uno del otro, representan cada uno un número entero comprendido entre 1 y 9, preferentemente entre 1 y 3, extremos incluidos;
- b'' y u'' , idénticos o diferentes e independientemente el uno del otro, representan cada uno un número entero igual a 1 ó 2;
- 20 • c'' y v'' , idénticos o diferentes e independientemente el uno del otro, representan cada uno un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos;
- m'' representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 20, extremos incluidos;
- n'' representa un número entero comprendido entre 8 y 20, extremos incluidos;
- p'' representa un número entero comprendido entre 1 y 10, extremos incluidos;
- 25 • entendiéndose que al menos uno de los grupos $R^{1''}$, $R^{2''}$ o $R^{4''}$ representa un grupo $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$, donde $R^{3''}$, X'' , Y'' , n'' y p'' son tal como se han definido anteriormente, y
- entendiéndose que cuando $p'' = 1$, entonces A'' representa un radical de fórmula $A^{m''}$.

9. Compuesto según la reivindicación 8, en el que los radicales X'' e Y'' representan cada uno el átomo de hidrógeno.

30 10. Compuesto según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en el que el radical $R^{4''}$ representa el átomo de hidrógeno.

11. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que presenta al menos una, preferentemente al menos dos, preferentemente al menos tres, preferentemente al menos cuatro, preferentemente al menos todas las siguientes características:

- 35 • $R^{1''}$ se elige entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$;
- $R^{2''}$ se elige entre un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$;
- $R^{3''}$ representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;
- 40 • $R^{4''}$ se elige entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;
- T'' se elige entre un enlace sencillo, $-S_{v''}$, $-(CH_2)_{t''}$ y $-C(CH_3)_2$;
- X'' e Y'' , independientemente el uno del otro, representan cada uno un radical elegido entre el átomo de hidrógeno y los radicales alquilo, lineales o ramificados, que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono;

- t'' representa un número entero comprendido entre 1 y 3, extremos incluidos;
 - v'' representa un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos;
 - m'' representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 10, extremos incluidos;
 - n'' representa un número entero comprendido entre 8 y 20, extremos incluidos;
- 5
- p'' representa 2;
 - entendiéndose que al menos uno de los grupos R^{1''} o R^{2''} representa un grupo -(CH₂)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH₂)_{n''}-C(O)OR^{3''}, donde R^{3''}, X'', Y'', n'' y p'' son tal como se han definido anteriormente.
12. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que presenta al menos una, preferentemente al menos dos, preferentemente al menos tres, preferentemente al menos cuatro, preferentemente todas las siguientes características:
- 10
- R^{1''} se elige entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;
 - R^{2''} representa un grupo -(CH₂)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH₂)_{n''}-C(O)OR^{3''};
 - R^{3''} representa metilo o etilo;
- 15
- R^{4''} representa el átomo de hidrógeno;
 - T'' se elige entre un enlace sencillo, -S_{v''}-, -(CH₂)_{t''}- y -C(CH₃)₂-;
 - X'' representa un radical elegido entre el átomo de hidrógeno y los radicales metilo, etilo, propilo y butilo;
 - Y'' representa el átomo de hidrógeno;
 - t'' representa un número entero comprendido entre 1 y 3, extremos incluidos;
- 20
- v'' representa un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos;
 - m'' representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 6, extremos incluidos;
 - n'' representa un número entero comprendido entre 8 y 12, extremos incluidos; y
 - p'' es igual a 1;
- 25
13. Utilización de al menos un compuesto fenólico azufrado de fórmula (1'') según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, como antioxidante, estabilizante UV, estabilizante térmico.
14. Utilización según la reivindicación 13, en la preparación de materias plásticas, fibras sintéticas, elastómeros, adhesivos, aditivos y lubricantes.