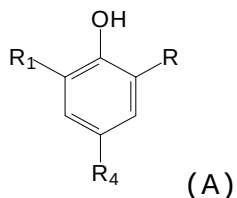


DERIVADOS FENÓLICOS SULFURADOS

La presente invención concierne a un nuevo procedimiento de preparación de compuestos fenólicos sulfurados, y de nuevos derivados del fenol sustituidos con al menos un radical que comprende un átomo de azufre. Estos compuestos fenólicos sulfurados encuentran aplicaciones en numerosos dominios de la industria, particularmente de la industria química, y son, por ejemplo, particularmente adecuados como agentes antioxidantes, estabilizadores UV, estabilizadores térmicos, y otros.

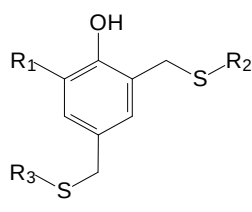
La bibliografía suministra ya numerosos ejemplos de derivados fenólicos, en particular derivados fenólicos sulfurados. Sin embargo, la industria busca de manera continua compuestos cada vez más eficientes, menos tóxicos, menos olorosos, más respetuosos con el ambiente, más fáciles de preparar a costes más bajos, para citar sólo las principales razones.

En lo que concierne a los antioxidantes, la solicitud internacional W01997014678 divulga compuestos que comprenden grupos fenol de la fórmula (A) siguiente:



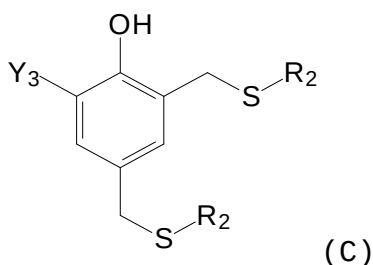
en la cual R, R₁ y/o R₄ pueden representar un grupo de tipo -CH₂-S-(CH₂)_n-éster o -CH₂-S-(CH₂)_n-amida, y en los cuales n es igual a 1 o 2.

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



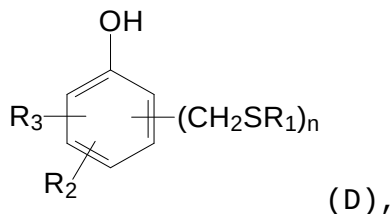
fórmula (B) en la cual R_2 y R_3 pueden representar cada uno un grupo de tipo $-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_{1-3}-\text{W}$, donde W representa un grupo éster o amida.

- 5 La Patente US4857572 describe la preparación de estabilizadores que poseen la estructura de fenoles sustituidos de la fórmula general (C) siguiente:



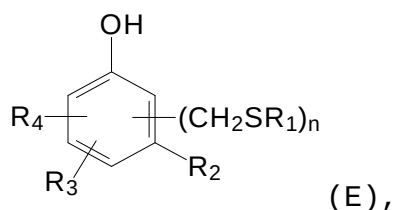
- Según esta fórmula general, los fenoles sustituidos
 10 pueden comprender grupos de tipo $-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$,
 y/o de tipo alquilo C_1-C_{18} eventualmente alquilo
 sustituido con $-\text{COOR}_5$.

- La Patente US4091037 describe la preparación de alquiltiometilfenoles cuya estructura general (D) se
 15 representa a continuación:



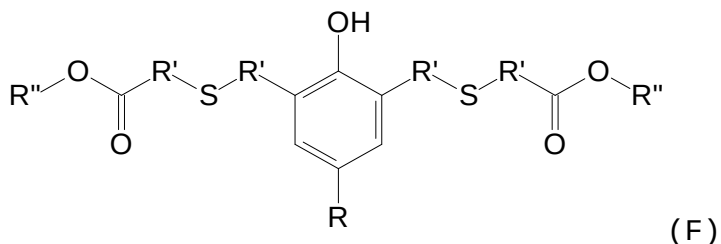
estructura general (D) en la cual el grupo R_1 no puede comprender grupo éster alguno.

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



donde el grupo R_1 puede representar un grupo (C_1-C_{20}) -alquilo o un grupo (C_1-C_4) -alquilenos- $C(=O)OR_5$.

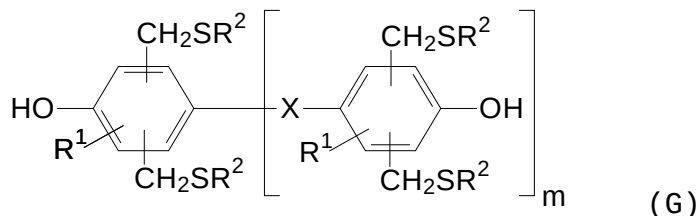
La Patente US3227677 reivindica la preparación de
5 bis(hidrocarboxi-carbonilalquiltioalquil)fenoles de la fórmula general (F) siguiente:



donde R representa hidrógeno o un alquilo C_1-C_7 , R' representa un alquilenos C_1-C_7 y R'' es un alquilo, arilo
10 y/o cicloalquilo C_4-C_{18} .

Esta fórmula general demuestra que se describen solamente compuestos que comprenden dos grupos $-R'-S-R'-C(=O)OR''$, en los cuales R' representa un grupo alquilenos que comprende de 1 a 7 átomos de carbono y R'' representa
15 un grupo alquilo, arilo y/o cicloalquilo de 4 a 18 átomos de carbono.

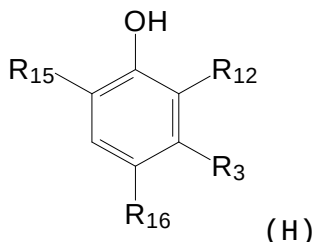
La Solicitud de Patente US20080081929 describe un método de preparación de tiometilfenoles de la estructura (G) representada a continuación:



a partir de los precursores fenólicos correspondientes y de mercaptanos de fórmula R^2SH , donde R^2 representa un

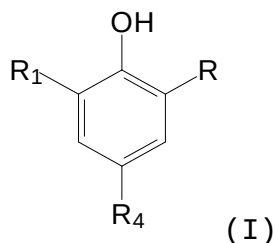
radical alquilo, que comprende eventualmente un radical arilo, lineal o ramificado, C_1-C_{16} .

La Patente DE19822251 divulga compuestos de estructura (H):



en la cual al menos uno de los R_3 , R_{12} , R_{15} y R_{16} representa un grupo $-C_nH_{2n}-S-C_mCH_{2m}-COOR_{13}$, donde R_{13} representa hidrógeno o alquilo, n representa 0, 1 o 2 y m representa 1 o 2.

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



donde R puede representar un grupo $-CH_2-A-R_2$, en el cual A representa S o SO y R_2 puede ser un grupo $-(CH_2)_m-C(=O)OR_5$, donde m es igual a 1 o 2 y R_5 es un radical C_1-C_{18} alquilo; no conteniendo los otros radicales R_1 y R_4 átomo de azufre alguno.

Un primer objetivo de la presente invención consiste proponer un procedimiento de preparación de tales compuestos fenólicos sulfurados, siendo dicho procedimiento más sencillo de realizar, particularmente en el plano industrial, más respetuoso con el ambiente, utilizando compuestos menos tóxicos que los utilizados en los procedimientos de preparación de compuestos fenólicos

sulfurados conocidos de la técnica anterior, y utilizando más generalmente productos de partida originados por recursos biológicos, en particular productos de partida procedentes de materias primas de origen vegetal o animal.

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

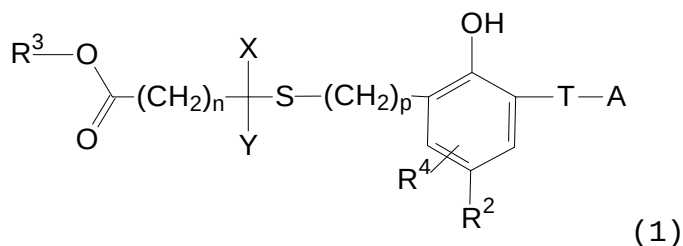
El procedimiento de preparación según la invención permite lograr además nuevos compuestos fenólicos sulfurados preparados al menos en parte a partir de materias primas renovables, y más particularmente a partir de ácidos grasos de origen vegetal o animal. La presente invención ofrece así al experto en la técnica nuevos compuestos fenólicos sulfurados que son menos tóxicos, más respetuosos con el ambiente, y que presentan poco olor o ninguno, en particular olores desagradables, tales como los que se pueden apreciar con ciertos compuestos fenólicos sulfurados conocidos y que comprenden trazas de productos de partida nauseabundos que no han reaccionado tales como los mercaptanos, en particular ciertos n-alquilmercaptanos.

Como los compuestos fenólicos sulfurados conocidos de la técnica anterior, los nuevos compuestos fenólicos sulfurados de la invención pueden utilizarse por ejemplo,

y sin carácter limitante, como agentes antioxidantes, estabilizadores UV y estabilizadores térmicos, en numerosas aplicaciones, y particularmente en la preparación de materias plásticas, fibras sintéticas, elastómeros, adhesivos, aditivos lubricantes, etc.

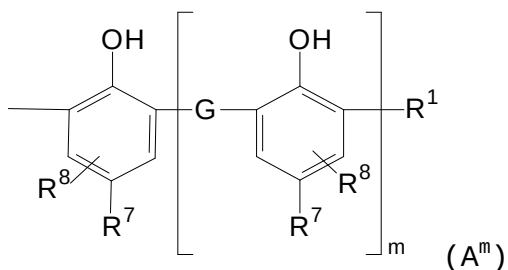
Otros objetivos aparecerán todavía a lo largo de la descripción que sigue. Los objetivos citados anteriormente se alcanzan en su totalidad o al menos en parte, gracias a los compuestos de la presente invención.

Así, y según un primer aspecto, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación, a partir de materias primas de origen renovable, de compuestos fenólicos sulfurados que responden a la fórmula (1) siguiente:



en la cual:

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



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

- R^2 se selecciona entre un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_p-S-C(XY)-(CH_2)_n-C(O)OR^3$;
- 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 seleccionan, independientemente uno del otro, entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono,
10 y un grupo $-(CH_2)_p-S-C(XY)-(CH_2)_n-C(O)OR^3$;
- G se selecciona entre $-S_c-$, $-(CH_2)_a-$, $-C(CH_3)_2-$, $-[S(O)_b]_c-$ y $-W-$, donde W es un grupo aromático, sustituido eventualmente con uno o varios grupos alquilo;
- 15 • T se selecciona entre un enlace simple, $-S_v-$, $-(CH_2)_t-$, $-C(CH_3)_2-$, y $-[S(O)_u]_v-$;
- X e Y, independientemente uno del otro, representan cada uno un radical seleccionado entre el átomo de hidrógeno y los grupos hidrocarbonados, lineales o ramificados, que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, y que comprenden eventualmente uno o varios heteroátomos seleccionados entre oxígeno, nitrógeno y azufre;
- 20 • a y t, idénticos o diferentes e independientemente uno del otro, representan cada uno un número entero comprendido entre 1 y 9, con preferencia entre 1 y 3, límites incluidos;
- 25 • b y u, idénticos o diferentes e independientemente uno del otro, representan cada uno un número entero igual a 1 o 2;
- 30 • c y v, idénticos o diferentes e independientemente uno del otro, representan cada uno un número entero comprendido entre 1 y 6, límites incluidos;

- m representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 20, límites incluidos;
- n representa un número entero comprendido entre 8 y 20, límites incluidos;
- 5 • p representa un número entero comprendido entre 1 y 10, límites incluidos;
- quedando entendido 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
- 10 definen anteriormente.

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

15 carbono, con preferencia de 1 a 12 átomos de carbono, con mas preferencia de 1 a 8 átomos de carbono, seleccionadas por ejemplo entre metilo, etilo, propilo (n- o iso-propilo), butilo (n-, iso- o ter-butilo), pentilo (n-, iso- o neo-pentilo), hexilo, hexenilo, heptilo,

20 heptenilo, octilo, octenilo, nonilo, nonenilo, decilo, decenilo, undecilo, undecenilo, dodecilo y dodecenilo, seleccionadas con preferencia entre metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo y ter-butilo.

Se prefieren los compuestos de fórmula (1) para los

25 cuales X e Y representan cada uno el átomo de hidrógeno. Según otro modo de realización, se prefieren los compuestos de fórmula (1) para los cuales X representa el radical metilo, el radical etilo o un radical propilo e Y representa el átomo de hidrógeno. Se prefieren igualmente

30 los compuestos de fórmula (1) para los cuales R^4 representa el átomo de hidrógeno.

En un modo de realización, los compuestos de fórmula (1) preferidos son aquéllos en los cuales -T- se

selecciona entre un enlace simple, $-S_v-$, $-(CH_2)_t$, $-C(CH_3)_2$, $-[S(O)_u]_v-$, donde v representa un número entero comprendido entre 1 y 6, límites incluidos, con preferencia 1 a 4, t es un número entero comprendido
5 entre 1 y 9, con preferencia entre 1 y 3, límites incluidos, y u es con preferencia igual a 2.

Según otro modo de realización, los compuestos de fórmula (1) son aquéllos para los cuales m representa 0. Se identificarán en lo que sigue con la fórmula (1_0) , los
10 compuestos de fórmula (1) para los cuales m representa 0 (cero). En una variante, los compuestos de fórmula (1) para los cuales m es diferente de 0 se identifican por la fórmula (1_m) . Cuando m es diferente de 0, se prefieren los compuestos de fórmula (1_m) para los cuales m
15 representa un número entero comprendido con preferencia entre 1 y 10, límites incluidos, siendo con más preferencia m igual a 1, 2, 3, 4, 5 o 6. El conjunto de los compuestos de fórmula (1_m) con los de fórmula (1_0) forma el conjunto de los compuestos de fórmula (1).

20 Los compuestos de fórmula (1_0) para los cuales p es estrechamente superior a 1 e inferior o igual a 10, con los compuestos de fórmula (1_m) para los cuales p representa un número entero comprendido entre 1 y 10, límites incluidos, forman los compuestos de fórmula
25 general $(1'')$. Estos compuestos de fórmula general $(1'')$ son nuevos y forman en este sentido otro objeto de la presente invención, como se indica más adelante.

Según otro método de realización adicional, se prefieren los compuestos de fórmula (1) para los cuales n
30 representa 8, 9, 10, 11 o 12, con más preferencia 8 o 9. Se prefieren igualmente los compuestos de fórmula (1) para los cuales p representa 1, 2, 3 o 4, con preferencia 1 o 2, y de modo muy preferido p es igual a 1.

Otro modo de realización preferido de la presente invención concierne al procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula (1) que comprenden al menos dos, con preferencia al menos tres, con más preferencia al menos cuatro, grupos $-(CH_2)_p-S-C(XY)-(CH_2)_n-C(O)OR^3$, donde R^3 , X, Y, n y p son tal como se definen anteriormente. En los compuestos de fórmula (1_m), debe entenderse que los radicales R^7 por una parte y R^8 por otra parte pueden ser idénticos o diferentes, y son con preferencia idénticos.

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:

- R^1 se selecciona entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_p-S-C(XY)-(CH_2)_n-C(O)OR^3$;
- R^2 se selecciona 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 selecciona entre el átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;
- T se selecciona entre un enlace simple, $-S_v-$, $-(CH_2)_t-$ y $-C(CH_3)_2-$;
- X e Y, independientemente uno del otro, representan cada uno un radical seleccionado 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, límites incluidos;
- v representa un número entero comprendido entre 1 y 6, límites incluidos;
- 5 • m representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 10, límites incluidos;
- n representa un número entero comprendido entre 8 y 20, límites incluidos;
- p representa 1 o 2, y con preferencia p es igual a 1;
- 10 • quedando entendido 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 definen anteriormente.

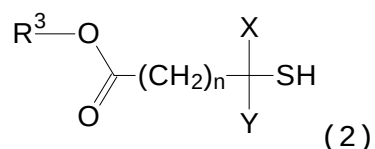
Se prefieren muy particularmente los compuestos de
15 fórmula (1) que presentan al menos una, con preferencia al menos dos, con preferencia al menos tres, con preferencia al menos cuatro, y con preferencia todas las características siguientes:

- R^1 se selecciona entre el átomo de hidrógeno, y un
20 grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;
- 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;
- 25 • T se selecciona entre un enlace simple, $-S_v-$, $-(CH_2)_t-$ y $-C(CH_3)_2-$;
- X representa un radical seleccionado entre el átomo de hidrógeno y los radicales metilo, etilo, propilos y butilos;
- 30 • Y representa el átomo de hidrógeno;
- t representa un número entero comprendido entre 1 y 3, límites incluidos;

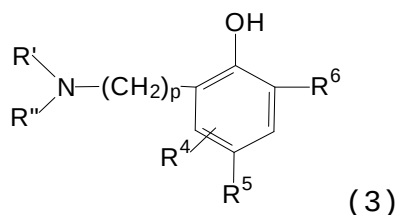
- v representa un número entero comprendido entre 1 y 6, límites incluidos;
- m representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 6, límites incluidos;
- 5 • n representa un número entero comprendido entre 8 y 12, límites incluidos; y
- p es igual a 1.

Así, la presente invención concierne a un procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula
 10 (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 concierne a un procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (1) tal como se define arriba,
 15 comprendiendo dicho procedimiento al menos las etapas (a) a (c) siguientes:

a) reacción de un mercaptoalcanoato de fórmula (2):



en la cual R^3 , X, Y, y n son tal como se definen
 20 anteriormente, con un compuesto aminado de fórmula (3):

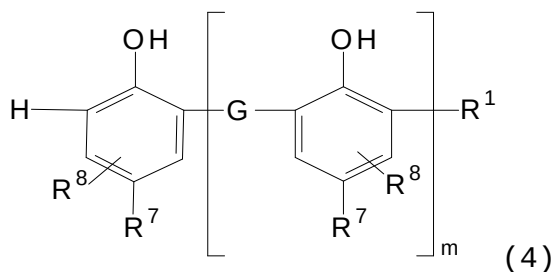


en la cual R^4 y p son tal como se definen anteriormente,
 y

- R^1 y R'' , idénticos o diferentes, se seleccionan,
 25 independientemente 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 soporta, un heterociclo,

- R^5 representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo $-(CH_2)_p-NR'R''$, y
 - R^6 se selecciona entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_p-NR'R''$,
- b) eventualmente, reacción del compuesto obtenido durante la etapa a) con un compuesto de fórmula (4):



en la cual R^1 , R^7 , R^8 , m y G son tal como se definen anteriormente,

- por una reacción de sustitución electrófila aromática, según los métodos bien conocidos por un experto en la técnica, y,
- c) extracción seguida por purificación eventual del compuesto de fórmula (1).

Entre los heterociclos formados por R' y R'' con el átomo de nitrógeno que los soporta, se pueden citar, de manera no limitante y únicamente a título de ejemplos, los heterociclos de 4, 5 o 6 eslabones, saturados o insaturados, y que pueden contener uno o varios otros heteroátomos seleccionados con preferencia entre oxígeno, nitrógeno, y azufre. Tales heteroátomos son bien conocidos por el experto en la técnica, describiéndose

por ejemplo en la solicitud US2008/0081929 y son con preferencia piperidina, pirrolidina y 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 puede realizarse en medio disolvente o sin disolvente, eventualmente en presencia de un catalizador, a una temperatura comprendida típicamente, pero sin carácter limitante, entre 90°C y 150°C, con preferencia a la presión atmosférica, durante un periodo que varía entre una hora y varias 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 pueden utilizarse en el procedimiento de la presente invención son de todos los tipos conocidos por el experto en la técnica, y particularmente los disolventes orgánicos, acuosos e hidro-orgánicos. Ejemplos típicos de disolventes a utilizar en el procedimiento de la invención comprenden el agua, los alcoholes (en particular, metanol y etanol), los glicoles, así como las mezclas de dos o más de entre ellos en todas proporciones.

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 métodos bien conocidos por el experto en la técnica y descritos por ejemplo en "Advanced Organic Chemistry", M.B. Smith & J. March, 5ª edición, 2001, capítulo 11, pp. 675 y siguientes.

Los compuestos de fórmula (4) pueden ser típicamente un fenol (caso de los compuestos de fórmula (4) en la que m representa 0), o una resina fenólica (caso de los compuestos de fórmula (4), en la cual m es diferente de 0). Los compuestos de fórmula (4) son conocidos y están disponibles en el comercio o se preparan fácilmente a partir de modos operatorios conocidos y disponibles en la bibliografía científica, la bibliografía de patentes, los Chemical Abstracts o incluso en Internet.

10 Ejemplos no limitantes de resinas fenólicas comprenden, a modo de ilustración de la invención y sin carácter limitante:

- 15 • las resinas fenol/aldehído, de tipo Novolaca, procedentes por ejemplo 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 con preferencia en presencia de paraformaldehído y de un ácido de Lewis;
- 20 • las resinas fenólicas sulfuradas, de tipo Vultac®, que pueden originarse por 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
25 obtenido durante la etapa (a) se realiza con preferencia en presencia de cloruro de azufre o dicloruro de azufre, y eventualmente de un ácido de Lewis, como se describe por ejemplo en el documento W02005037910;
- 30 • las resinas fenólicas con puentes gem-dimetilo obtenidas por 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 con preferencia en presencia de un ácido de Lewis.

Los compuestos de fórmulas (2), (3) y (4) son
5 conocidos y están disponibles en el comercio o se preparan fácilmente a partir de modos operatorios conocidos y disponibles en las patentes, la bibliografía científica, los Chemical Abstracts, o en Internet.

De manera muy ventajosa, los compuestos de fórmula
10 (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.

A título de ejemplos, los compuestos de fórmula (2)
15 se pueden obtener según procedimientos descritos en las Patentes FR2424907, FR2603889, y la Solicitud de Patente US20120232297.

Según un modo de reacción particularmente preferido, los compuestos de fórmula (2) se obtienen a partir de
20 aceites o de grasas vegetales o animales, que se encuentran 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, con preferencia un alcohol
25 alifático, típicamente metanol o etanol, para conducir a los ésteres de ácidos grasos correspondientes, con eliminación de glicerol.

Los ésteres de ácidos grasos comprenden generalmente y en la mayoría de los casos uno o varios enlaces dobles,
30 se someten a continuación (etapa a) a una reacción de sulfidratación, a fin de conducir al mercapto-éster de fórmula (2).

En una variante, una o varias reacciones de metátesis puede(n) realizarse sobre los triglicéridos y/o los ésteres de ácidos grasos, a fin de modificar o isomerizar el o los enlaces dobles presentes en las cadenas grasas, como se describe por ejemplo en US20120232297.

Los aceites o grasas vegetales o animales, en lo sucesivo "aceites naturales", que se utilizan en la etapa a1) pueden ser de cualquiera de los tipos conocidos por el experto en la técnica, y particularmente los triésteres de glicerol y de ácidos grasos (que pueden contener igualmente mono- y di-glicéridos), y que se encuentran en abundancia en la naturaleza, por ejemplo en las plantas oleaginosas y las grasas animales para citar sólo las fuentes más importantes de triglicéridos, en particular de triglicéridos insaturados, es decir que los mismos comprenden un enlace doble carbono-carbono.

Los triglicéridos de ácidos grasos pueden contener igualmente una cantidad más o menos importante de ácidos grasos libres. Cuando esta cantidad es relativamente alta, típicamente superior a aproximadamente 5% en peso, puede ser ventajoso realizar un pretratamiento de los triglicéridos consistente 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 metano-sulfónico, como se describe por ejemplo en la patente FR2929621. Los ácidos grasos libres contenidos previamente en los triglicéridos se convierten de este modo en ésteres.

Los ácidos grasos libres presentes en los triglicéridos de partida pueden encontrarse igualmente en menores cantidades, típicamente entre 0.1% en peso y 5% en peso, y en este caso, puede ser suficiente un lavado básico para eliminarlos en forma de sales básicas.

La etapa a1) es una etapa de trans-esterificación del aceite natural (después de pretratamiento eventual de los ácidos grasos libres, como se ha indicado arriba) que permite eliminar el glicerol.

5 Los glicéridos insaturados que pueden utilizarse provienen esencialmente de aceites o de grasas animales o vegetales, con preferencia vegetales, entre los cuales se pueden citar a título indicativo y no limitante el aceite de soja, el aceite de girasol, el aceite de linaza, el
10 aceite de colza, el aceite de ricino, el aceite de palma, el aceite de palmito, 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 lunaria, el
15 aceite de cártamo, el aceite de camelina, el aceite de *Calophyllum inophyllum*, el aceite de *Pongamia pinnata*, el sebo de buey, el aceite o la grasa de cocinado, pero pueden ser también aceites hidráulicos o aceites lubricantes.

20 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, con preferencia de 1 a 12 átomos de carbono, con más preferencia de 1 a 6
25 átomos de carbono, de manera muy particularmente preferida de 1 a 4 átomos de carbono, y de manera muy preferida un alcohol de peso molecular bajo, por ejemplo metanol o etanol, siendo el metanol el utilizado más comúnmente por razones principalmente económicas. La
30 reacción de trans-esterificación permite la obtención de ésteres de ácidos grasos, por ejemplo ésteres metílicos cuando el alcohol utilizado es el metanol.

Los compuestos básicos que pueden utilizarse para la reacción de transesterificación pueden ser de cualquier tipo conocido por el experto en la técnica, y pueden seleccionarse particularmente entre los óxidos, hidruros, 5 hidróxidos, carbonatos, hidrogenocarbonatos, acetatos y otros alcoholatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, conteniendo con preferencia los alcoholatos provenientes de alcoholes de 1 a 5 átomos de carbono. Entre estos compuestos básicos se prefieren el hidróxido de sodio, el 10 hidróxido de potasio, los alcoholatos de sodio y los alcoholatos de potasio. De manera muy preferida, los compuestos básicos se seleccionan entre el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el metilato de sodio y el metilato de potasio, siendo muy particularmente 15 preferidos estos dos últimos alcoholatos.

Se puede realizar igualmente la reacción de transesterificación en medio ácido como se indica en la Solicitud Internacional W02011018228. En este caso, es posible utilizar por ejemplo el ácido metano-sulfónico en 20 solución acuosa comercializado por la sociedad Arkema, por ejemplo una solución acuosa de ácido metano-sulfónico al 70% en peso en agua, o incluso ácido metano-sulfónico anhidro o AMSA, acrónimo para "anhydrous methane sulphonic acid" en lengua inglesa. La trans- 25 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.

Después de la reacción de trans-esterificación, los 30 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 cuales se haya conducido 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 cualquier otro medio que permita la separación de fases.

5 Como se ha indicado anteriormente, los ésteres insaturados precursores de los compuestos de fórmula (2) se pueden obtener igualmente por metátesis cruzada a partir de otros ésteres insaturados, incluso de glicéridos (estos últimos se someterán a continuación a
10 una etapa de trans-esterificación con un alcohol como se ha indicado arriba), tales como por ejemplo los definidos anteriormente. Las reacciones de metátesis son bien conocidas por el experto en la técnica y recurren en la mayoría de los casos a una reacción intermolecular entre
15 dos compuestos portadores cada uno de al menos un enlace doble, como se describe por ejemplo en las solicitudes W02009047444 y US20120232297.

Estas reacciones de metátesis se llevan a cabo ventajosamente a partir de ésteres metílicos insaturados
20 y, por ejemplo, y con carácter no limitante, los seleccionados entre el palmitoleato de metilo, el araquidonato de metilo, solos o en mezclas de dos o más de entre ellos en todas proporciones. Según este modo de realización, el 9-octadecen-1,18-dioato de dimetilo se
25 puede obtener por ejemplo fácilmente por metátesis de oleato de metilo y/o de palmitoleato de metilo.

Así pues, las fuentes de ésteres insaturados son muy numerosas y variadas, y ejemplos indicativos y no limitantes de ésteres metílicos portadores de una
30 insaturación susceptible de ser sulfhidratada comprenden, de manera indicativa y no limitante, 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 más de entre ellos en todas proporciones.

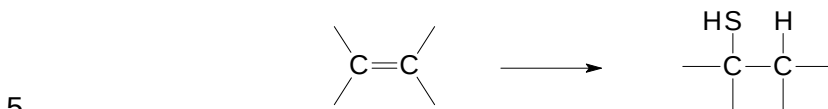
Con preferencia, los ésteres insaturados se seleccionan entre los decenoatos de metilo y los undecenoatos de metilo, con más preferencia entre el decen-9-oato de metilo y el undecen-10-oato de metilo.

Según otra variante, los ésteres insaturados precursores de los compuestos de fórmula (2) se pueden obtener igualmente a partir de los ácidos correspondientes, los cuales se someten a una reacción de esterificación, en presencia de un alcohol, por ejemplo el metanol, según los métodos de esterificación clásicos bien conocidos por el experto en la técnica.

Ejemplos indicativos y no limitantes de ácidos precursores de los ésteres insaturados comprenden, de manera no limitante, los ácidos hexenoicos, decenoicos, undecenoicos, dodecenoicos, oleico, linoleico, mirístico, palmítico, linoleico, linolénico, araquidónico, ricinoleico, los di-ácidos y tri-ácidos que se pueden obtener por metátesis cruzada según los métodos clásicos de síntesis por metátesis, como se ha indicado arriba, y por ejemplo el 9-octadecen-1,18-di-oico. Con preferencia, dichos ácidos se seleccionan entre los decenoicos y los undecenoicos y las mezclas de dos o más de entre ellos en todas proporciones, con más preferencia entre el decen-9-oico y el undecen-10-oico.

Los compuestos de fórmula (2) se pueden preparar fácilmente a partir de los ésteres insaturados arriba descritos por reacción de sulfhidratación (etapa a2)

según los métodos conocidos por el experto en la técnica. Por "reacción de sulfhidratación", se entiende la introducción de un grupo -SH en una insaturación como se ilustra en el esquema siguiente:



El doble enlace carbono-carbono presente en el éster insaturado puede sulfhidratarse así en una o dos etapas, según una reacción clásica de adición radical por acción del sulfuro de hidrógeno (como se describe por ejemplo en FR2424907) o de un precursor de sulfuro de hidrógeno, por ejemplo el ácido tio-acético (como se describe por ejemplo en US4701492), un mercaptano terciario, por ejemplo el *ter*-butilmercaptano (como se describe por ejemplo en FR2603889), o por una adición catalítica de sulfuro de hidrógeno (como se describe por ejemplo en US4102931).

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

Esta reacción de sulfhidratación se conduce ventajosamente en presencia de un catalizador ácido homogéneo o heterogéneo y/o bajo irradiación de luz ultravioleta (U.V.), sea por fotólisis directa a longitudes de onda comprendidas entre 180 nm y 300 nm, o bien en presencia de foto-iniciadores. Según un modo de

realización preferido, la reacción de sulfhidratación se conduce sin catalizador, y bajo irradiación U.V.

Esta reacción de sulfhidratación puede conducirse en presencia o en ausencia de disolvente, con preferencia en presencia de uno o varios disolventes que pueden seleccionarse ventajosamente por su transparencia a la luz U.V. según la longitud de onda utilizada y la facilidad de su separación del medio de reacción. Tales disolventes pueden seleccionarse por ejemplo 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 más de entre ellos en todas proporciones.

En una variante, la reacción de sulfhidratación puede realizarse en presencia de uno o varios, con preferencia uno, compuesto(s) capaz o capaces de formar radicales libres. Tales compuestos son conocidos por el experto en la técnica y pueden seleccionarse por ejemplo entre los peróxidos, y de manera indicativa y no limitante, entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de sodio o de potasio, los hidroperóxidos de *ter*-alquilo (por ejemplo de *ter*-butilo), los peróxidos de *ter*-alquilo, los perésteres de *ter*-alquilo, el hidroperóxido de cumeno, el azo-bis-*iso*-butironitrilo, y otros, y las mezclas de dos o más de entre ellos en todas proporciones.

Cuando la reacción de sulfhidratación arriba descrita se efectúa por acción del ácido tio-acético en presencia de un iniciador de radicales libres y/o por irradiación con luz U.V., como se describe anteriormente, esta reacción va seguida por una reacción de metanólisis en medio ácido, que permite liberar el mercaptano de fórmula (2) deseado así como el acetato de metilo eliminado (por ejemplo y de manera no limitante) en continuo del medio

por destilación azeotrópica. Esta reacción de metanólisis es bien conocida y puede realizarse según todas las técnicas clásicas.

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

En una variante, y según otro modo de realización adicionales, los ésteres insaturados precursores de los
15 compuestos de fórmula (2) se pueden obtener a partir de ésteres grasos insaturados, incluso de glicéridos, tales como por ejemplo los definidos anteriormente, sometándose entonces previamente estos últimos a una etapa de trans-esterificación con un alcohol como se ha
20 indicado arriba. Estos ésteres grasos insaturados pueden tratarse a continuación por hidrólisis según métodos bien conocidos por el experto en la técnica. Este tratamiento de pirólisis es particularmente muy adecuado para el tratamiento del ricinoleato de metilo, para el cual la
25 pirólisis permite obtener de manera 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
30 productos de reacción (particularmente diésteres insaturados, monoésteres insaturados, alquenos, y otros) se someten a continuación a una reacción de

sulfhidratación 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 manera no limitante, el mercaptodecanoato de metilo y el mercaptoundecanoato de metilo.

El procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula (1) según la invención comprende igualmente la reacción de al menos un compuesto de fórmula (2) arriba descrito, con un derivado fenólico de fórmula (3), como se define anteriormente.

Los derivados fenólicos de fórmula (3) son derivados fenólicos aminados conocidos y fácilmente accesibles en el comercio o incluso fácilmente preparados a partir de modos operatorios conocidos en las patentes, la bibliografía científica, los Chemical Abstracts o Internet. Estos compuestos pueden ser igualmente compuestos intermedios de síntesis no aislados como se describe 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 US 4857572.

Ejemplos de compuestos de fórmula (3) comprenden, como ejemplos no limitantes, el 2-(N,N-dimetilamino-etil)fenol (nº CAS 94-54-2), el 2,4-bis[(N,N-dimetilamino)-metil]-6-metilfenol (nº CAS 5424-54-4), y el 2,4,6-tris(N,N-dimetilaminometil)fenol (nº 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 cual T representa un enlace y A representa R¹.

Los compuestos de fórmula (1), distintos de los compuestos de fórmula (1_A), es decir los compuestos para los cuales T no representa un enlace y/o A representa el radical (A^m) se pueden obtener fácilmente por reacción de un reactivo portador del grupo T y/o de un compuesto de fórmula (4) definida anteriormente, como se ha indicado arriba, según métodos bien conocidos por el experto en la técnica.

A título de ejemplo y de manera no limitante:

- 10 • los compuestos de fórmula (1) para los cuales T representa S se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (1_A) tal como se ha definido anteriormente, donde R¹ representa 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 periodo de tiempo comprendido generalmente entre 30 minutos y 3 horas;
- 20 • los compuestos de fórmula (1) para los cuales T representa S_c, donde c representa 2, 3, 4, 5 o 6, se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (1_A) tal como se define anteriormente, donde R¹ representa 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 periodo de tiempo comprendido generalmente entre 30 minutos y 3 horas;
- 30 • los compuestos de fórmula (1) para los cuales T representa -(CH₂)- se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (1_A), tal como se define

anteriormente, representando R^1 el átomo de hidrógeno, y de un compuesto de fórmula (4), en presencia de formaldehído (CH_2O), a una temperatura comprendida generalmente entre $60^\circ C$ y $150^\circ C$;

- 5 • los compuestos de fórmula (1) para los cuales T representa $-C(CH_3)_2-$, se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (1_A) para el cual R^1 representa un grupo *iso*-propenilo y de un compuesto de fórmula (4), en presencia de un ácido de Lewis,
- 10 tal como el trietilaluminio, de un disolvente y en un intervalo de temperatura que va de $60^\circ C$ a $150^\circ C$, durante un periodo que puede comprender desde 30 minutos a 6 horas, y
- los compuestos de fórmula (1) para los cuales T
- 15 representa $-[S(O)_b]_c-$, se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (1_A) para el cual T representa S_c , donde c representa 2, 3, 4, 5 o 6, en presencia de un agente oxidante (tal como el peróxido de hidrógeno) y de un disolvente orgánico, a
- 20 temperatura comprendida entre $0^\circ C$ y $40^\circ C$ durante un periodo comprendido entre 1 hora y 48 horas.

El procedimiento según la presente invención que permite preparar los compuestos de fórmula (1), tal como se define anteriormente, a partir de un triglicérido, con

25 preferencia de origen natural, comprende así al menos las etapas siguientes:

- a0) provisión de al menos un triglicérido;
- a1) transesterificación de dicho al menos un triglicérido, en presencia de un alcohol y eliminación
- 30 del glicerol formado, para obtener un éster insaturado;
- a1') tratamiento eventual por metátesis o pirólisis de dicho éster insaturado;

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

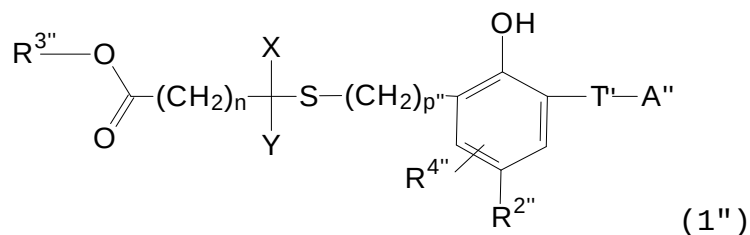
5 a) reacción del mercapto-éster de fórmula (2) tal como se define anteriormente con un compuesto fenólico aminado de fórmula (3) tal como se define anteriormente, para obtener los compuestos de fórmula (1_A) tal como se define anteriormente;

10 b) eventualmente, reacción del compuesto obtenido durante la etapa a) con un compuesto de fórmula (4), eventualmente en presencia de un reactivo portador del grupo T;

c) extracción seguida por purificación eventual de los compuestos obtenidos en la etapa b).

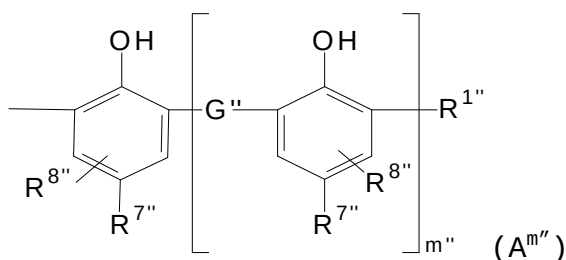
15 Como se ha indicado anteriormente, los compuestos de fórmula (1_o) para los cuales p es estrictamente superior a 1 e inferior o igual a 10, con los compuestos de fórmula (1_m) para los cuales p representa un número entero comprendido entre 1 y 10, límites incluidos, son
20 nuevos, y en este sentido forman otro objeto de la presente invención.

Así, otro objeto de la presente invención concierne a los compuestos de fórmula (1'')



25 en la cual:

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



- $R^{1''}$ se selecciona entre el átomo de nitrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo
5 $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$;
- $R^{2''}$ se selecciona entre un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$;
- 10 • $R^{3''}$ 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 seleccionan, independientemente uno del otro, entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o
15 ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$;
- G'' se selecciona entre $-S_{c''}-$, $-(CH_2)_{a''}-$, $-C(CH_3)_2-$, $-[S(O)_{b''}]_{c''}-$ y $-W''-$, donde W'' es un grupo aromático, sustituido eventualmente con uno o varios grupos
20 alquilo;
- T'' se selecciona entre un enlace simple, $-S_{v''}-$, $-(CH_2)_{t''}-$, $-C(CH_3)_2-$, y $-[S(O)_{u''}]_{v''}-$;
- X'' e Y'' , independientemente uno del otro, representan cada uno un radical seleccionado entre el átomo de
25 hidrógeno y los grupos hidrocarbonados, lineales o ramificados, que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, y que contienen eventualmente uno o varios

heteroátomos seleccionados entre oxígeno, nitrógeno, y azufre;

- a" y t", idénticos o diferentes e independientemente uno del otro, representan cada uno un número entero comprendido entre 1 y 9, con preferencia entre 1 y 3, límites incluidos;
 - b" y u", idénticos o diferentes e independientemente uno del otro, representan cada uno un número entero igual a 1 o 2;
 - c" y v", idénticos o diferentes e independientemente uno del otro, representan cada uno un número entero comprendido entre 1 y 6, límites incluidos;
 - m" representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 20, límites incluidos;
 - n" representa un número entero comprendido entre 8 y 20, límites incluidos;
 - p" representa un número entero comprendido entre 1 y 10, límites incluidos;
 - quedando entendido que al menos uno de los grupos R^{1"}, R^{2"}, o R^{4"} 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 definen anteriormente, y
 - quedando entendido que cuando p" = 1, entonces A" representa un radical de fórmula A^{m"}.
- 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 operatorio descrito para la obtención de los compuestos de fórmula (1). De igual manera, y salvo indicación en contrario, las definiciones y preferencias dadas para los diversos sustituyentes de los compuestos de fórmula (1) se aplican igualmente a los sustituyentes de los compuestos de fórmula (1").

En particular, se prefieren los compuestos de fórmula (1'') para los cuales X'' e Y'' representan cada uno el átomo de hidrógeno. Se prefieren igualmente los compuestos de fórmula (1'') para los cuales X'' representa el radical metilo, el radical etilo o un radical propilo, e Y'' representa el átomo de hidrógeno. Se prefieren además los compuestos de fórmula (1'') para los cuales R^{4''} representa el átomo de hidrógeno.

En un modo de realización, los compuestos de fórmula (1'') preferidos son aquéllos en los cuales -T''- selecciona entre un enlace simple, -S_{v''}-, -(CH₂)_{t''}-, -C(CH₃)₂-, -[S(O)_{u''}]_{t''}-, donde v'' representa un número entero comprendido entre 1 y 6, límites incluidos, con preferencia 1 a 4, t'' es con preferencia un número entero comprendido entre 1 y 9 y con preferencia entre 1 y 3, límites incluidos, y u'' es con preferencia igual a 2.

Se prefieren igualmente los compuestos de fórmula (1'') para los cuales m'' representa un número entero igual a 1, 2, 3, 4, 5 o 6, y p'' representa un número entero igual a 1, 2, 3 o 4.

Según otro método de realización adicional, se prefieren los compuestos de fórmula (1'') para los cuales n'' representa 8, 9, 10, 11 o 12, con más preferencia 8 o 9. Se prefieren igualmente los compuestos de fórmula (1'') para los cuales m'' es igual a 1, 2, 3 o 4, y p'' representa 2, 3 o 4, con preferencia 2.

Otro modo preferido de realización de la presente invención reagrupa los compuestos de fórmula (1'') que comprenden 2, 3 o 4, con preferencia 2 o 3, preferentemente 2 grupos -(CH₂)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH₂)_{n''}-C(O)OR^{3''}, donde R^{3''}, X'', Y'', n'' y p'' son tal como se definen anteriormente. En los compuestos de fórmula (1''),

debe entenderse que los radicales $R^{2''}$ pueden ser idénticos o diferentes, siendo preferentemente idénticos.

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

- $R^{1''}$ se selecciona entre el átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, y un grupo
10 $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$;
- $R^{2''}$ se selecciona entre un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, y un grupo $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$;
- 15 • $R^{3''}$ representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;
- $R^{4''}$ se selecciona entre el átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;
- 20 • T'' se selecciona entre un enlace simple, $-S_{v''}-$, $-(CH_2)_{t''}-$ y $-C(CH_3)_2-$;
- X'' e Y'' , independientemente uno del otro, representan cada uno un radical seleccionado entre el átomo de hidrógeno y los radicales alquilo, lineales o
25 ramificados, que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono;
- t'' representa un número entero comprendido entre 1 y 3, límites incluidos;
- v'' representa un número entero comprendido entre 1 y
30 6, límites incluidos;
- m'' representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 10, límites incluidos;

- n'' representa un número entero comprendido entre 8 y 20, límites incluidos;
 - p'' representa 2;
 - quedando entendido 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 definen anteriormente,
- 5 y con más preferencia aquéllos que presentan al menos una, al menos dos, al menos tres, al menos cuatro, o
- 10 incluso todas las características siguientes:
- $R^{1''}$ se selecciona entre el átomo de hidrógeno, y un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;
 - $R^{2''}$ representa un grupo $-(CH_2)_{p''}-S-C(X''Y'')-(CH_2)_{n''}-C(O)OR^{3''}$;
 - 15 • $R^{3''}$ representa metilo o etilo;
 - $R^{4''}$ representa el átomo de hidrógeno;
 - T'' se selecciona entre un enlace simple, $-S_{v''}-$, $-(CH_2)_{t''}-$ y $-C(CH_3)_2-$;
 - 20 • X'' representa un radical seleccionado entre el átomo de hidrógeno y los radicales metilo, etilo, propilos y butilos;
 - Y'' representa el átomo de hidrógeno;
 - t'' representa un número entero comprendido entre 1 y 3, límites incluidos;
 - 25 • v'' representa un número entero comprendido entre 1 y 6, límites incluidos;
 - m'' representa 0, o un número entero comprendido entre 1 y 6, límites incluidos;
 - 30 • n'' representa un número entero comprendido entre 8 y 12, límites incluidos; y
 - p'' es igual a 1.

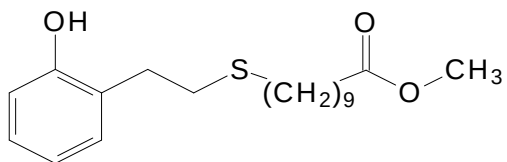
Gracias a la presente invención, es posible ahora proponer nuevos compuestos fenólicos sulfurados que son menos tóxicos, más respetuosos con el ambiente, y presentan sólo poco olor o ninguno, en particular olores desagradables tales como los que se pueden apreciar con ciertos compuestos fenólicos sulfurados 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 con relación a los agentes antioxidantes de la familia de los compuestos fenólicos conocidos por la técnica anterior, lo que permite su utilización como antioxidantes, estabilizadores U.V., estabilizadores térmicos, y otros.

Así, y según otro aspecto adicional, la presente invención concierne a la utilización de al menos un compuesto fenólico sulfurado de fórmula (1") tal como se define anteriormente, como antioxidante, estabilizador U.V. o estabilizador térmico, en numerosas aplicaciones, y particularmente en la preparación de materias plásticas, fibras sintéticas, elastómeros, adhesivos, aditivos, lubricantes, etc.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

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



Se trata aceite de soja con alúmina a fin de reducir su contenido en peróxidos a menos de 10 miliequivalentes por kg de aceite de soja. El aceite de soja se desgasifica seguidamente por borboteo de nitrógeno
5 durante 30 minutos. El aceite de soja tratado se guarda a continuación 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,
10 dispositivo de calentamiento, válvula de introducción de gas y tapón, se introducen 250 mL de aceite de soja desperoxidado y desgasificado, como anteriormente.

Se introduce en el autoclave un tubo de vidrio cerrado herméticamente que contiene 35 mg de cloruro de
15 (triciclohexilfosfina)(bencilideno)-rutenio disuelto en 5 mL de tolueno. Se cierra el autoclave, y se pone luego en atmósfera inerte de nitrógeno con 3 ciclos de purga a vacío/presurización ligera con nitrógeno (550 kPa). El sistema se purga a continuación a vacío una última vez
20 antes de introducir el etileno en el medio, manteniendo una presión de 2.7 MPa, que se mantendrá durante toda la duración del ensayo.

Se inicia la agitación para romper el tubo de vidrio que contiene el catalizador, después de lo cual la
25 temperatura del medio se eleva a 30°C y se mantiene durante 10 horas.

Al final del test, se enfría el autoclave, se lleva de nuevo a la presión atmosférica y el contenido se purifica por paso sobre alúmina para eliminar el cloruro
30 de (triciclohexilfosfina)(bencilideno)rutenio. El medio de reacción se purifica a continuación por destilación para separar los subproductos del tris-(9-decenoato) de

glicerol. El producto esperado se obtiene con un rendimiento superior a 70%.

Se realiza una etapa de metanólisis de los productos sobre el tris-(9-decenoato) de glicerol a fin de
5 recuperar por una parte el glicerol y por otra parte el 9-decenoato de metilo.

El 9-decenoato de metilo así obtenido (156 g) se introduce en un reactor fotoquímico que comprende un bucle de reacción, con 100 g de pentano y 60 equivalentes
10 molares de sulfuro de hidrógeno licuado (1806 g condensados a 20°C a una presión de 17.5 bares, o sea 1.75 MPa). La mezcla se recircula a razón de 60 L/h en el bucle de reacción, en el seno del cual la mezcla se somete a radiaciones U.V. (longitud de onda: 254 nm,
15 potencia: 12 vatios) durante 3 horas a una temperatura de 38°C, y una presión de 23 bares (2.3 MPa).

El exceso de sulfuro de hidrógeno se purga a continuación hacia un oxidador térmico por descompresión del medio, seguida por un arrastre de materias volátiles
20 con nitrógeno. La mezcla se destila a continuación a fin de eliminar el disolvente y los sulfuros formados, a una temperatura de 130°C, bajo una presión de 5 milibares (500 Pa). Se obtiene el mercapto-9-decanoato de metilo con una pureza superior a 98.5%.

25 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 periodo de 36 horas a 150°C. La dimetilamina se retira
30 del medio continuamente por un ligero un arrastre de materias volátiles con nitrógeno.

El producto bruto de reacción se retira del medio, se lava con agua y la fase orgánica se destila a presión

reducida para dar el 2-(10-metil(etiltio)-decanoato)fenol
esperado.

Se hace constar que con relación a esta fecha, el
mejor método conocido por la solicitante para llevar a la
5 práctica la citada invención, es el que resulta claro de
la presente descripción de la invención.