(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 763 236**

(51) Int. Cl.:

C07C 41/09	(2006.01)
C07C 43/13	(2006.01)
C08G 65/34	(2006.01)
C07H 3/00	(2006.01)
H05B 6/80	(2006.01)
H05B 6/46	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2003** **PCT/FR2003/003755**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.08.2004** **WO04065343**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2003** **E 03815415 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019** **EP 1578709**

(54) Título: **Procedimiento de policondensación por calentamiento dieléctrico, en particular para la producción de poligliceroles y similares**

(30) Prioridad:

23.12.2002 FR 0216741

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.05.2020

(73) Titular/es:

ALDIVIA S.A. (100.0%)
49 rue des Sources
69230 Saint Genis-Laval , FR

(72) Inventor/es:

CHARLIER DE CHILY, PIERRE y
RAYNARD, MIKAELE

(74) Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 763 236 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

Procedimiento de policondensación por calentamiento dieléctrico, en particular para la producción de poligliceroles y similares

Sector técnico de la invención:

[0001] Los polímeros de alcohol polihídrico encuentran múltiples aplicaciones.

[0002] Los polímeros que comprenden funciones de hidroxilo se utilizan, por ejemplo, como humectantes en cosméticos o como intermedios de síntesis (alcoholes) en reacciones de esterificación o transesterificación

[0003] Permiten la producción de ésteres poliméricos de alcohol polihídrico que constituyen tensioactivos no iónicos, no agresivos, cada vez más solicitados en el mercado. Estos últimos permiten reemplazar, por ejemplo, los tensioactivos polietoxilados, irritantes para la piel: estos tensioactivos contienen derivados de etileno: dioxanos, conocidos por su efecto irritante.

Problema planteado:

[0004] Los expertos en la técnica conocen los procedimientos para obtener polímeros de alcoholes polihídricos y/o alcoholes monohídricos. Sin embargo, estos procedimientos son largos, costosos y requieren el uso de catalizadores, que a menudo son tóxicos.

[0005] La presente invención se refiere a la fabricación de polímeros de alcoholes polihídricos según procedimiento no tóxico con un considerable ahorro de tiempo.

[0006] La fabricación de ésteres poliméricos de alcohol polihídrico es objeto de una solicitud de patente FR 20020005396 (publicada con el número FR2839069).

Técnica anterior:

1- Interés de los ésteres poliméricos de alcohol polihídrico.

[0007] Los polímeros con funciones de hidroxilo permiten la producción de ésteres poliméricos de alcohol polihídrico que constituyen tensioactivos no iónicos, no agresivos, cada vez más solicitados en el mercado.

[0008] Los tensioactivos son moléculas que tienen al menos un grupo que tiene afinidad por el agua (parte hidrofílica) y un radical que tiene afinidad por el aceite (parte lipofílica). Se adsorben en las interfaces y hacen que la tensión superficial disminuya.

[0009] Los tensioactivos tienen propiedades detergentes, humectantes, solubilizantes, emulsionantes.

[0010] Los tensioactivos son, por lo tanto, tensioactivos que permitirán que dos fases que no son solubles entre sí formen un sistema estable. Los tensioactivos formarán una película en la superficie del líquido para reducir la tensión superficial. Cuando la concentración de tensioactivo es tal que la interfaz está saturada, las partes hidrofílicas girarán hacia afuera y las partes lipofílicas hacia adentro para formar una micela.

[0011] Hay dos categorías de tensioactivos:

- Tensioactivos iónicos (aniónicos, catiónicos y anfóteros) que tienen una carga en su superficie y, por lo tanto, son agresivos e irritantes para la piel y las membranas mucosas.
- Tensioactivos no iónicos compuestos de una cadena grasa más o menos larga; son sobre todo emulsionantes, humectantes, solubilizantes. En particular, encontramos ésteres de sorbitán y alcoholes grasos polioxietilenados. Estos productos pueden contener derivados del óxido de etileno: dioxanos, irritantes de la piel. Estos también pueden penetrar la barrera cutánea y causar cáncer del hígado y las fosas nasales.

2- Procedimientos de fabricación de polímeros de alcohol polihídrico.

a- fabricación de poligliceroles

[0012] Existen muchos procedimientos para producir poligliceroles.

[0013] En la patente inglesa GB 494639 presentada el 20 de enero de 1938 por Herbert Schou, el glicerol sin agua se calienta en presencia de un gas inerte (dióxido de carbono, nitrógeno, ...) y un catalizador (como el acetato de sodio, 2 %), durante 72 horas. El poliglicerol obtenido tiene una viscosidad a 50 °C mayor o igual a 1000 centipoise.

[0014] Los tiempos de reacción son muy largos (72h)
La patente 2.455.327 consiste en producir poligliceroles por condensación de glicerol por debajo de 20 mm Hg en presencia de ácido sulfúrico y acetato de glicerol. Los tiempos de reacción son más cortos, pero la formación de subproductos como la acroleína y los ésteres de ácido sulfúrico hace que este procedimiento sea desventajoso.

[0015] La patente DE 1987003721003 del 25 de junio de 1987 de Deutsche Solvay-Werke GmbH consiste en producir poligliceroles de 4 etapas con cloruro de hidrógeno gaseoso o ácido clorhídrico concentrado a temperaturas entre 340°K y 410°K. Este procedimiento evita la formación de subproductos cíclicos. Sin embargo, sigue siendo complejo y utiliza catalizadores tóxicos.

[0016] La patente WO 95/16723 del 22 de junio de 1995 de Unichema Chemie consiste en producir poligliceroles a partir de glicerol calentado a 240 °C en presencia de hidrotalcita, y/o piroaurita, y/o tacovita, y/o estiquita, y/o reevesita, y/o eardlegita, y/o meixnerita. Se necesitan 11 horas para obtener un poliglicerol con un grado de polimerización igual a 3 (mayoría de glicerol) y 30 a 35 horas para obtener un poliglicerol con un grado de polimerización igual a 5 (mayoría de diglicerol). Este procedimiento permite obtener una mayoría de poligliceroles lineales pero el tiempo de reacción es muy largo.

[0017] La patente EP0719752A1 del 27 de diciembre de 1995 del Instituto Francés del Petróleo consiste en producir poligliceroles por condensación de glicerol que contiene al menos una sal mineral (sulfato, cloruro o fosfato de metal alcalino), en presencia de al menos un catalizador básico. Este procedimiento comprende muchas etapas: neutralización de los iones alcalinos del catalizador básico y las sales presentes en la materia prima de glicerina por adición de ácido sulfúrico, precipitación del sulfato insoluble por adición de alcohol, filtración... Estas etapas son largas y caras.

[0018] La patente 7439087 de 28 de noviembre de 1974 de The Procter & Gamble Company consiste en producir poligliceroles a partir de glicerol a una presión absoluta de 400 mm de mercurio a 110-180 °C en presencia de ácido sulfúrico y un ácido alifático inferior. Este procedimiento utiliza catalizadores tóxicos.

[0019] La patente EP0151755A1 del 12 de diciembre de 1984 de Hoechst consiste en producir poligliceroles entre 190 y 250 °C en presencia de catalizadores fosfóricos (ácido hipofosfórico H3PO2, ácido fosfórico H3PO3) y metales alcalinos (hidróxido de sodio NaOH, potasio KOH, acetato de sodio CH3ONa, carbonato de sodio Na2CO3...). En este caso, los tiempos de reacción son muy largos (ejemplo: 72 horas a 250 °C para obtener un poliglicerol con un índice de hidroxilo igual a 1360. Este valor corresponde al del diglicerol).

b- fabricación de poliglucósidos y poliglucósidos de alquilo

[0020] Los procedimientos para producir alquilpoliglucósidos son conocidos por los expertos en la técnica:
La patente EP 0570056A del 6 de mayo de 1993 de ENICHEM describe un procedimiento para fabricar poliglucósidos de alquilo. Esta síntesis se lleva a cabo en presencia de un catalizador binario que consiste en un ácido fuerte (como ácidos alquilbencenosulfónicos, ácidos alquilsulfónicos secundarios y terciarios) y una base débil (como piridina, quinolina, picolina) en 90-130 °C para tiempos que van de 4 a 6 horas. Se llevan a cabo etapas adicionales al final de la síntesis: adición de una base fuerte, destilación...

[0021] La patente EP 0913403A1 del 22 de octubre de 1998 de CONDEA AUGUSTA consiste en la fabricación de alquilpoliglucósidos en presencia de catalizadores ácidos, ácidos polialquilalarsulfónicos, a 110-130 °C por debajo de 25 mmHg durante 6 horas.

[0022] La patente DE 1013902 del 24 de mayo de 1961 de FARBWERKE HOECHST AktienGesellschaft consiste en producir polisacáridos en presencia de ésteres alquílicos de ácidos polifosfóricos, en un disolvente como dimetilformamida, dimetilsulfóxido a 60 °C durante 6 horas. Al final de la síntesis, se necesitan etapas adicionales: precipitación, disolución en agua. Estas etapas son largas: duran más de 48 horas.

[0023] Estos procedimientos comprenden muchas etapas y utilizan catalizadores a menudo tóxicos.

Resumen de la invención:

[0024] La presente invención proporciona un nuevo procedimiento industrial, que permite la policondensación de alcoholes polihídricos de origen natural o sintético, solos o como una mezcla. Este procedimiento utiliza ondas electromagnéticas. No es tóxico y ahorra un tiempo considerable.

Descripción de la invención

[0025] La presente invención proporciona un nuevo procedimiento industrial, que utiliza ondas electromagnéticas para fabricar polímeros de alcoholes, en particular poligliceroles.

[0026] Este procedimiento permite reducir considerablemente los tiempos de reacción y ahorrar energía con menores costes de inversión. Los beneficios de la presente invención son:

1- reducir significativamente los tiempos de reacción;
2- llevar a cabo la reacción en una sola etapa;
3- no usar solvente;
4- ahorrar energía (porque los tiempos son significativamente más cortos);
5- evitar "quemaduras" y reacciones secundarias no deseadas.

[0027] El solicitante ha presentado una solicitud de patente FR 9813770 y una solicitud de patente PCT WO 00/26265 (PCT/FR99/02646) que se refiere a un procedimiento original de calentamiento dieléctrico. Este procedimiento se aplica particularmente a la preparación de polímeros de alcoholes polihídricos.

1 - Principio de calentamiento dieléctrico

[0028] Se usará calentamiento dieléctrico, es decir, calentamiento bajo microondas o altas frecuencias, como se describe en las patentes mencionadas anteriormente, cuyo extracto se proporciona a continuación para la conveniencia de una persona experta en la técnica, y al que podrá recurrir de manera útil para consultar los detalles de aplicación.

[0029] Según estas patentes, el procedimiento para la polimerización de alcoholes polihídricos se caracteriza porque el reactivo o la mezcla de reacción se somete a calentamiento dieléctrico para llevar a cabo la polimerización.

De preferencia:

[0030] El calentamiento se lleva a cabo utilizando frecuencias de microondas o mediante radiofrecuencia.

[0031] Se implementa con o sin catalizador.

[0032] Se pueden añadir catalizadores heterogéneos u homogéneos al reactivo o a la mezcla de reacción.

[0033] Los catalizadores que responden a las frecuencias de radio o las frecuencias de microondas, como el acetato de sodio, se pueden agregar al reactivo o a la mezcla de reacción.

[0034] El reactivo o la mezcla de reacción, y opcionalmente el(los) catalizador(es), se colocan en un reactor de tipo lote o discontinuo adaptado para recibir microondas o radiofrecuencias

[0035] El reactivo o la mezcla de reacción, y opcionalmente el(los) catalizador(es), también se pueden colocar en un reactor adecuado para llevar a cabo reacciones continuamente.

[0036] Las frecuencias varían de aproximadamente 30 GHz a aproximadamente 300 MHz.

[0037] Las frecuencias son 2,45 GHz o 915 MHz.

[0038] Las frecuencias varían de aproximadamente 300 MHz a aproximadamente 3 MHz.

[0039] Las frecuencias son 13,56 MHz o 27,12 Mhz

2- El procedimiento de policondensación

[0040] La invención consiste en someter los alcoholes polihídricos a un campo electromagnético y condensarlos para formar polímeros. Los reactivos se someten, solos o como una mezcla, a ondas electromagnéticas elegidas en las frecuencias que varían de aproximadamente 30 GHz a aproximadamente 3 MHz.

[0041] Las frecuencias de microondas están entre aproximadamente 300 MHz y aproximadamente 30 GHz, preferiblemente a 915 MHz (frecuencia autorizada con una tolerancia del 1,4 %) o 2,45 GHz (frecuencia autorizada con una tolerancia del 2 %)

[0042] Las frecuencias altas están entre aproximadamente 3 MHz y aproximadamente 300 MHz, preferiblemente a 13,56 MHz (frecuencia autorizada con una tolerancia de 0,05 %) o a 27,112 MHz (frecuencia autorizada con una tolerancia de 0,6 %).

[0043] Las temperaturas de reacción están entre 60 y 300 °C y mejor aún entre 160 y 260 °C, con agitación permanente y preferiblemente sin catalizador. La operación se lleva a cabo en una atmósfera normal o rica en oxígeno

o preferiblemente en presencia de gas inerte (dióxido de carbono, nitrógeno, argón, etc.) a presión atmosférica o a presión reducida, preferiblemente entre 10 y 50 mm de mercurio, si se desea extraer completamente las moléculas de agua.

[0044] El tiempo de aumento de temperatura se elige entre 3 y 180 minutos.

[0045] El tiempo total de reacción depende del dispositivo utilizado, de la temperatura alcanzada y del producto que se desea obtener (en otras palabras, el grado de polimerización que se desea (alcanzar) es de entre 1 hora y 10 horas.

[0046] Los polímeros de alcoholes polihídricos y/o alcoholes monohídricos se producen ventajosamente en una sola etapa o en varias etapas. La operación se lleva a cabo en lote o, ventajosamente, de forma continua.

[0047] La polimerización se detiene permitiendo que el reactivo o la mezcla de reacción se enfríe a una temperatura inferior a la temperatura de polimerización, dependiendo del polímero que se desee obtener.

[0048] El grado de polimerización DP y la composición del polímero obtenido se determinan mediante diversos análisis: relación entre la cantidad de agua formada durante la síntesis y DP, índice de refracción, viscosidad, cromatografía, índice de hidroxilo...

3- Los reactivos

[0049] Mediante la presente invención, los reactivos se pueden elegir entre todos los alcoholes polihídricos de origen vegetal o sintético.

[0050] Como alcohol poliédrico podemos mencionar, entre otros, glicerol, sorbitol, sacarosa, manitol, xilitol, neopentilenglicol, pentaeritol, sacarosa, galactosa, glucosa, maltosa, maltotriosa, fructosa, maltitol, lactitol, lactosa, ribosa, melibiosa, celobiosa, gentiobiosis, altrosa, ulosa, polialquilenglicoles, poligliceroles, polifenoles, alquilpoliglucósidos, poliglucósidos, glicol, pentaeritritol, etanol 1,2 diol, 1,4 butanodiol, 1,6 hexanodiol, aminoalcoholes (p. ej., dietanolamina DEA, trietanolamina TEA, 3-amino 1,2 propanodiol), epoxiácidos alcoholes y sus análogos....

[0051] Los alcoholes y sus derivados pueden someterse a un tratamiento preliminar destinado a hacerlos más reactivos o, por el contrario, menos reactivos, como, por ejemplo, hidrogenación, hidroxilación, epoxidación, fosfatación, sulfonación.

[0052] Ejemplos de catalizadores o adyuvantes incluyen, pero no se limitan a, catalizadores ácidos convencionales (ácido paratoluenosulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido perclórico...), catalizadores básicos (sosa, potasa, metal alcalino y alcoholato de metales alcalinos y alcalinotérreos, acetato de sodio, trietilaminas, derivados de piridina, etc.), resinas ácidas y/o básicas del tipo Amberlite™, Amberlyst™, Purolite™, Dowex™, Lewatit™, zeolitas, enzimas, negros de carbón y fibras de carbón activado.

Aplicaciones:

[0053] El solicitante ha descubierto un procedimiento para la policondensación de alcoholes polihídricos para los mercados cosmético, dermatológico, farmacéutico, alimentario e industrial.

[0054] Los polímeros de alcohol polihídrico se utilizan en particular:

- como base para la síntesis de ésteres de alcohol polihídrico
- como humectante en la fabricación de productos cosméticos, dermatológicos, veterinarios, farmacéuticos,
- como fluidos hidráulicos o lubricantes en la industria.

[0055] Entre estas aplicaciones, los polímeros que comprenden funciones de hidroxilo sirven esencialmente como base para la síntesis de ésteres.

[0056] Se pueden transesterificar parcialmente con aceites vegetales o con aceites vegetales polimerizados u oxipolimerizados o se pueden esterificar parcialmente con ácidos grasos saturados o insaturados que se utilizarán:

- en aplicaciones cosméticas como emolientes e hidratantes en la producción de baños de burbujas, champús, desmaquillantes, cremas para todo tipo de pieles, cremas corporales, lociones...
- en aplicaciones farmacéuticas y dermatológicas en la fabricación de ungüentos, productos dermatológicos...
- en aplicaciones alimentarias como aditivos alimentarios, como productos emulsionantes básicos (chocolates, margarina, etc.), como alimentos, etc.

- en aplicaciones industriales como agentes espesantes, agentes antidesgaste en la fabricación de lubricantes solubles en agua

[0057] Esta lista no es exhaustiva. Estos polímeros de alcoholes polihídricos se pueden usar en todas las aplicaciones actuales y futuras de estos productos.

[0058] Ahora se presentarán ejemplos concretos de la invención.

EJEMPLOS

[0059] Los siguientes ejemplos se realizan a una frecuencia de 2,45 Ghz o 915 MHz.

[0060] Como se indica en la presente patente, el calentamiento dieléctrico, es decir, el calentamiento bajo microondas o altas frecuencias, permite un ahorro en tiempo y energía, combinado con un menor coste de inversión.

[0061] Las tablas a continuación muestran la eficiencia del calentamiento dieléctrico en comparación con el calentamiento convencional.

1- COMPARACIÓN CON SCHOU (GB 494.639)

[0062] Los siguientes ejemplos se llevan a cabo en presencia de acetato de sodio, según el procedimiento de SCHOU. Solo cambia el modo de calentamiento: microondas y convencional.

Tabla n.° 1: comparación de calefacción MO y calefacción convencional

	Cantidad de materias primas		Temperatura (°C)	Tiempo		Viscosidad de poliglicerol a 50 °C (cP)
	Glicerol	Acetato de sodio		MO (invención)	CL (Schou*)	
Ejemplo 1	2 kg	2 %	260	3h	≥ 72h	3600
Ejemplo 2	200 kg	2 %	260	6h30		
Ejemplo 3	2kg	2 %	250	7h30		4871
Ejemplo 4	2kq	2 %	270	6h00		>200.000

MO: calentamiento dieléctrico a una frecuencia de 2,45 Ghz o 915 MHz.
CL: calefacción convencional.
* En la patente inglesa 494639 presentada el 20 de enero de 1938 por Herbert Schou, el glicerol sin agua se calienta en presencia de un gas inerte (dióxido de carbono, nitrógeno, ...) y acetato de sodio (2 %), durante 72 horas. El poliglicerol obtenido tiene una viscosidad a 50 °C mayor o igual a 1000 centipoise.

2- COMPARACIÓN CON ONIDOL™

[0063] El siguiente ejemplo se lleva a cabo a 255 °C, en presencia de hidróxido de sodio, según el procedimiento de ONIDOL™. Solo cambia el modo de calentamiento: microondas y convencional.

a- Poliglicerol ONIDOL™

[0064]

Tabla n.º 2: naturaleza de los poligliceroles obtenidos por ONIDOL™

NaOH %/glicerol	Temperatura (°C)	Tiempo	Producto obtenido por ONIDOL™				
			Glicerol	Diglicerol	Triglicerol	Tetraglicerol	Pentaglicerol
1 %	255	6h50	22,53 %	40,9 %	18,63 %	9,4 %	3,22 %

[0065] El producto ONIDOL contiene principalmente glicerol, diglicerol y triglicerol con un grado de polimerización igual a 5.

[0066] El gráfico que se muestra en la figura individual adjunta muestra la viscosidad de varios poligliceroles conocidos a 50 °C. A partir de este gráfico, podemos deducir la viscosidad del poliglicerol ONIDOL™

Notas:

[0067]

Glicerol, diglicerol, triglicerol = Productos puros
Poliglicerol 3 = mayoría de triglicerol (45 %) y DP >6
Poliglicerol 4 = mayoría de tetraglicerol (40 %) y DP > 8

b- comparación entre calefacción convencional y microondas

[0068]

Tabla n.° 3: comparación de calefacción MO y calefacción convencional

Calefacción	%AcNa/ Glicerol	Temperatura °C	Tiempo	Viscosidad a 50 °C (cP) de poliglicerol	Grado de polimerización
Clásico ONIDOL™	1	255	6h50	2346	5
Microondas ALDIVIA	1	255	6h50	33.217	>8

3- OBTENCIÓN DE POLIGLICEROLES DE POLIMERIZACIÓN DIFERENTES

[0069] El tiempo total de reacción depende del dispositivo utilizado, de la temperatura alcanzada y del producto que se desea obtener (en otras palabras, el grado de polimerización que se desea (alcanzar).

[0070] Los siguientes ejemplos se realizan a una frecuencia de 2,45 Ghz o 915 MHz, en presencia de acetato de sodio a 260 °C.

Tabla n.º 4: tiempos de reacción para obtener diferentes poligliceroles

Mayoría de poliglicerol	Grado de polimerización	Tiempo de reacción
Diglicerol	2	1h45
Triglicerol	3	3h30
Triglicerol	4	4h30
Triglicerol	6	6h30

[0071] Nota: Los tiempos indicados son válidos tanto para el tratamiento térmico de 200 kg de mezcla de reacción.

[0072] Como entenderá un experto en la materia en función de las muchas combinaciones de producto/peso molecular que se pueden prever, se puede indicar que el tiempo de reacción es de aproximadamente 1 a 10 horas. Para obtener un poliglicerol con un grado de polimerización = 10, probablemente tomará más de 10 horas.

[0073] También para información, podemos estimar que para un producto final dado, un peso molecular dado y todas las demás cosas iguales, el tiempo de reacción según la invención representa entre 5 y 40 %, generalmente alrededor de 10-20 % Tiempo de reacción habitual.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de policondensación **caracterizado porque** comprende el calentamiento dieléctrico de alcoholes polihídricos para obtener polímeros de alcoholes polihídricos; y se **caracteriza porque**:

- el tiempo reacción, que depende del dispositivo utilizado, de la temperatura alcanzada y del producto que se desea obtener (en otras palabras, el grado de polimerización que se desea alcanzar) es de entre 1 hora y 10 horas
- las frecuencias de las ondas electromagnéticas utilizadas en el calentamiento dieléctrico varían de 30 Ghz a 3 Mhz;
- la temperatura a la que se somete el reactivo o la mezcla de reacción, y opcionalmente el (los) catalizador (es), está entre 60 y 300 °C, preferiblemente entre 160 y 260 °C; y
- el tiempo de aumento de temperatura se elige entre 3 y 180 minutos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado porque** no utiliza disolvente.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el calentamiento dieléctrico se realiza preferentemente en una atmósfera desprovista de oxígeno.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el calentamiento se lleva a cabo utilizando frecuencias elegidas entre microondas o frecuencias de alta frecuencia.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** las frecuencias de microondas MO están entre 300 MHz y 30 GHz, preferiblemente a 915 MHz que representa una frecuencia autorizada con una tolerancia del 1,4 % o a 2,45 GHz que representa una frecuencia autorizada con una tolerancia 2 %

6. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** las altas frecuencias de HF están entre 3 MHz y 300 MHz, preferiblemente a 13,56 MHz, que representa una frecuencia autorizada con una tolerancia del 0,05 % o a 27,12 MHz, que representa una frecuencia autorizada con una tolerancia de 0,6 %.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el alcohol poliédrico se elige entre:
glicerol, sorbitol, sacarosa, manitol, xilitol, neopentilenglicol, pentaeritol, sacarosa, galactosa, glucosa, maltosa, maltotriosa, fructosa, maltitol, lactitol, lactosa, ribosa, melibiosa, celobiosa, genciobiosis, altrosa, ulosa, polialquilenglicoles, poligliceroles, polifenoles, alquilpoliglucósidos, poliglucósidos, glicol, etano 1,2 diol, 1,4 butanodiol, 1,6 hexanodiol, aminoalcoholes (p. ej., dietanolamina DEA, trietanolamina TEA, 3-amino 1,2 propanodiol).

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** el alcohol polihídrico es el glicerol.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el tiempo de reacción depende del poliglicerol que se desea obtener y del grado esperado de polimerización.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 9 **caracterizado porque** se aplica con o sin catalizadores:

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** se añaden catalizadores heterogéneos u homogéneos, y preferiblemente catalizadores básicos, al reactivo o a la mezcla de reacción.

12. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** se añaden catalizadores al reactivo o mezcla de reacción que responden a frecuencias de radio o microondas.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el reactivo o la mezcla de reacción, y opcionalmente el(los) catalizador(es), se colocan en un reactor de tipo lote o discontinuo adaptado para recibir microondas o radiofrecuencias

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el reactivo o la mezcla de reacción, y opcionalmente el catalizador o los catalizadores, se colocan en un reactor adecuado para llevar a cabo reacciones de forma continua.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** comprende una policondensación bajo atmósfera normal o rica en oxígeno o preferiblemente inerte; bajo presión atmosférica o bajo presión reducida, preferiblemente entre 50 y 10 mm de mercurio; renovando regularmente la atmósfera, con agitación constante.

16. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado porque** comprende una etapa de detener la

reacción de policondensación permitiendo que el reactivo o la mezcla de reacción se enfríen.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** los reactivos se eligen entre alcoholes polihídricos, de origen natural o sintético.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado porque** se usa un reactivo aislado o una mezcla de reacción que comprende dos o más componentes, estas mezclas de reacción comprenden proporciones equivalentes de cada componente o ciertos componentes pueden ser mayoritarios.

19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado porque** los reactivos que comprenden o generan funciones de hidroxilo se eligen entre alcoholes, aminoalcoholes y epóxidos.

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 **caracterizado porque** entre los catalizadores o adyuvantes se utilizan catalizadores ácidos convencionales (ácido paratoluenosulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido perclórico....), catalizadores básicos (sosa, potasa, metal alcalino y alcoholato de metales alcalinos y alcalinotérreos, acetato de sodio, trietilaminas, derivados de piridina, etc.), resinas ácidas y/o básicas del tipo Amberlite™, Amberlyst™, Purolite™, Dowex™, Lewatit™, zeolitas, enzimas, negros de carbón y fibras de carbón activado.

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado porque** los productos están parcialmente transesterificados con ésteres de ácidos grasos saturados y/o insaturados, aceites vegetales o con aceites vegetales polimerizados u oxipolimerizados o pueden estar parcialmente esterificados con ácidos grasos saturados o insaturados durante la síntesis o al final de la síntesis.

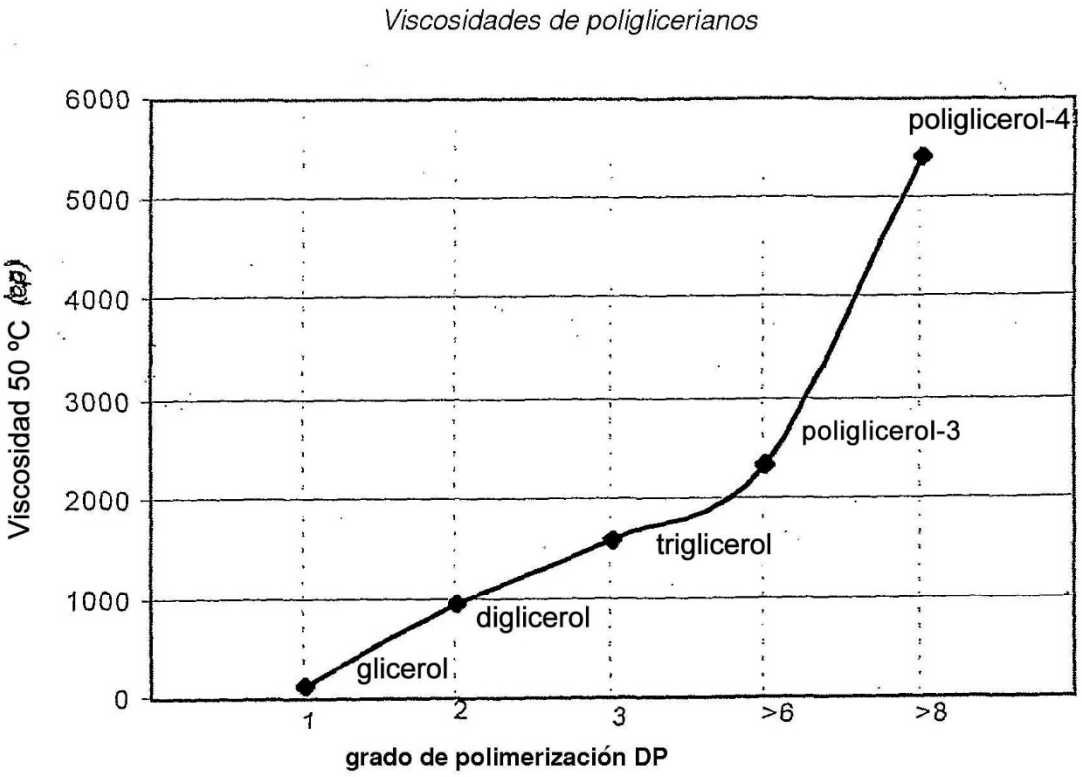

Figura única (poligliceroles conocidos)