

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 681**

51 Int. Cl.:

B01D 11/02 (2006.01)

C08C 2/02 (2006.01)

C08L 7/00 (2006.01)

C09F 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2006 E 06750916 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 1948715**

54 Título: **Extracción y fraccionamiento de biopolímeros y resinas a partir de materiales vegetales**

30 Prioridad:

12.10.2005 US 249884

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

07.10.2013

73 Titular/es:

**YULEX CORPORATION (100.0%)
37860 WEST SMITH-ENKE ROAD
MARICOPA, AZ 85238-3010, US**

72 Inventor/es:

**CORNISH, KATRINA;
MARTIN, JEFFREY A.;
MARENTIS, RODGER A. y
PLAMTHOTTAM, SEBASTIAN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 424 681 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

Extracción y fraccionamiento de biopolímeros y resinas a partir de materiales vegetales

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere de manera general a la extracción, la separación, el fraccionamiento y la purificación de resinas y biopolímeros a partir de materiales vegetales utilizando extracciones con disolventes supercríticos. Específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para la separación de resinas y caucho a partir de arbusto de guayule (*Parthenium argentatum*) utilizando extracción con un disolvente supercrítico, por ejemplo, extracción con dióxido de carbono supercrítico. Además, con el dióxido de carbono supercrítico se pueden utilizar co-disolventes para mejorar la extracción selectiva de resinas y cauchos a partir de materiales vegetales. Por último, de acuerdo con esta invención también se puede utilizar la extracción con agua subcrítica.

Antecedentes de la invención

15 El guayule es un arbusto del desierto, autóctono del sudoeste de Estados Unidos y el norte de México, y que produce isopreno polimérico esencialmente idéntico al producido por los árboles del caucho *Hevea* (por ejemplo, *Hevea brasiliensis*) del sudeste asiático. Ya en la década de 1910 era la fuente de la mitad del caucho natural utilizado en Estados Unidos. No obstante, desde 1946 su utilización como fuente de caucho ha sido prácticamente abandonada en favor del caucho de *Hevea* y los cauchos sintéticos más baratos. Sin embargo, se espera que la demanda de caucho natural en el futuro produzca escasez de este material y se espera que los precios del caucho aumenten de forma significativa. Para muchos tipos de neumáticos se requiere de caucho natural que tiene una menor histéresis térmica y esto equivale a un 35 % del consumo de caucho en Estados Unidos.

20 Como alternativa a las fuentes de caucho sintético, se está prestando atención a la producción de hidrocarburos en plantas tales como el guayule (*Parthenium argentatum*). El guayule normalmente produce de media tonelada a una tonelada de caucho por acre (0,4 Ha) en cultivo cuando, después de dos años, se recoge y se procesa toda la planta. Las plantas de guayule almacenan látex en pequeñas inclusiones de la corteza, por lo que es deseable cosechar las capas externas fibrosas, o bagazo, de la planta.

25 Utilizando técnicas tradicionales como las desveladas en los documentos WO 98/11157 o GB 2174403, se puede recuperar hasta el 95 % del caucho natural disponible en los materiales vegetales, por escaldado, que coagula en látex de las células, seguido por una etapa de trituración en una solución cáustica para liberar el caucho. Este procedimiento tradicional a continuación provoca que el bagazo triturado decante al fondo del recipiente de procesamiento y deja que la resina flote a la superficie para su recolección. Más específicamente, en procedimientos tradicionales, las resinas a partir de materiales vegetales se obtienen mediante extracción en disolvente con disolventes polares tales como alcoholes, cetonas, y ésteres. Un disolvente utilizado habitualmente para la extracción de la resina de guayule es la acetona. La resina se recupera de la solución evaporando el disolvente. El caucho procedente del arbusto en general se extrae utilizando disolventes hidrocarbonados tales como hexano, ciclohexano o tolueno. Dichos procedimientos normalmente son muy caros y poco ecológicos. Para la extracción del caucho también se ha utilizado un procedimiento de flotación con agua.

35 Además, utilizando procedimientos tradicionales de procesamiento del guayule, el material vegetal se prepara moliéndolo inicialmente en partículas pequeñas. En general, toda la planta se introduce entera, es decir, incluidas las hojas así como tierra o residuos externos, en el aparato de molienda, por ejemplo, un molino de martillos. El material molido se puede hacer copos, esto es, se puede aplastar, introduciéndolo en una mezcladora de cilindros u otro equipo convencional, que rompe las células que contienen el caucho. Las plantas desmenuzadas se someten a un sistema disolvente de la resina-caucho. El sistema disolvente contiene uno o más disolventes que extraen la resina y el caucho del arbusto de guayule. Ejemplos de sistemas con un único disolvente incluyen hidrocarburos halogenados que tienen entre 1 y 6 átomos de carbono, tales como cloroformo, percloroetileno, clorobenceno, y similares; e hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos alquil sustituidos que tienen entre 6 y 12 átomos de carbono, tales como benceno, tolueno, xileno, y similares.

40 Este sistema disolvente normalmente contiene uno o más disolventes polares de resina así como uno o más disolventes hidrocarbonados de caucho. Los disolventes polares de resina típicos incluyen alcoholes que tienen entre 1 y 8 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, isopropanol y similares; ésteres que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tales como los diversos formiatos, los diversos acetatos y similares; cetonas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tales como acetona, metil etil cetona, y similares. Los disolventes hidrocarbonados no polares del caucho típicos incluyen alcanos que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, tales como pentano, hexano, y similares; y cicloalcanos que tienen de 5 a 15 átomos de carbono, tales como ciclohexano, decalina, los diferentes monoterpenos, y similares. Aunque los dos tipos de disolventes pueden formar un sistema de dos fases, con frecuencia forman una sola fase cuando se utilizan en las proporciones adecuadas. Una forma de añadir diferentes tipos de disolventes al arbusto es por separado, pero al mismo tiempo. Sin embargo, en general se preparan en forma de mezcla y se añaden tal cual.

55 Por consiguiente, pueden existir numerosas combinaciones de un disolvente polar de resina y un disolvente hidrocarbonado de caucho. Un sistema disolvente específico es una composición azeótropa de aproximadamente el

80 % en peso de pentano, más específicamente el 78,1 % en peso, y el 20 % en peso de acetona, más específicamente el 21,9 % en peso. La relación ponderal de disolvente a la cantidad de arbusto triturado puede ser cualquier cantidad suficiente para, en condiciones generales, extraer la mayor parte del caucho y la resina, como por ejemplo de aproximadamente 1 parte en peso de disolvente hasta aproximadamente 20 partes en peso de disolvente por cada parte en peso de arbusto, y de forma preferente de aproximadamente 3 partes en peso de disolvente por 1 parte en peso de arbusto. La micela de caucho-resina obtenida de esta forma normalmente contiene del 1 al 25 % en peso aproximadamente de sólidos totales, que es resina más caucho, y preferentemente del 9 al 18 % en peso aproximadamente de sólidos totales con la cantidad de resina en peso que oscila entre aproximadamente 1 y aproximadamente 3 partes por cada parte en peso de caucho.

Además, los procedimientos tradicionales de procesamiento de la planta se han visto obstaculizados por el uso de estos compuestos altamente tóxicos y procedimientos engorrosos. Por ejemplo, en las operaciones industriales anteriores, se han utilizado los disolventes hexano y heptano en la extracción con disolventes de materia vegetal que contiene aceite. El aparato de extracción suele incluir torres de extracción verticales, extractores de tornillo y extractores de cubeta. Con el equipo actual, son necesarias tres etapas de extracción para hacer circular la micela y obtener una humectación suficiente del material a extraer, por lo que es necesaria la utilización de una mayor proporción de disolvente.

Además, el consumo inherente global de energía en las separaciones previas de la suspensión ha sido excesivo, si no prohibitivo. El procesamiento de este tipo de material vegetal tradicionalmente requiere la humectación para formar una suspensión, una gran cantidad de calor, y una separación difícil del disolvente a partir del aceite extraído y de la harina desgrasada. La retirada completa de los disolventes, tal como hexano, del residuo botánico agotado es prácticamente imposible mediante las técnicas de arrastre por vapor convencionales.

El procedimiento de utilización de disolventes gaseosos tanto en condiciones supercríticas como subcríticas, tales como el dióxido de carbono y el propano, también presenta problemas. En estos sistemas, la presión de funcionamiento debe superar los 8,6 bar (125 psi) para permanecer en estado líquido, e incluso superiores, si se incrementan las temperaturas. Debido a las dificultades para trabajar a alta presión, son necesarios varios recipientes de extracción, lo que limita la velocidad y eficacia de estas extracciones. Además, es difícil mantener las presiones de forma consistente, lo que produce congelación, formación de gomas, o la separación de los materiales extraídos, que puede obstruir el sistema. También la hidrólisis de lípidos o el procesamiento inadecuado pueden reducir el rendimiento. Chem y col. "Depolymerisation of live and natural rubber using supercritical fluids", Journal of Hazardous Materials 44 (1995), pp 53-60 describe un procedimiento para la recuperación de caucho natural a partir de cauchos Live usados.

En un esfuerzo para superar algunas de estas dificultades, en los últimos años se han enseñado procedimientos para la degradación de celulosa utilizando enzimas como las pectina-hidrolasas, celulosa, bases o ácidos. Además, la técnica anterior enseña una serie de procedimientos para la producción de glucosa a partir de celulosa en presencia de lignina. También se han enseñado procedimientos de trituración y extracción para plantas que contienen hidrocarburos. No obstante, los procedimientos de la técnica anterior no han abordado el problema de la obtención de hidrocarburos a partir de plantas que contienen hidrocarburos en las que el contenido de hidrocarburos es bajo y están contenidos en células laticíferas.

Además, los procedimientos de extracción tradicionales hacen que sea difícil e ineficiente la extracción de resinas a partir de materiales vegetales, en particular del bagazo. El bagazo es difícil de extraer con disolventes hidrocarbonados por diversas razones. En primer lugar, los compuestos de interés están adheridos a la matriz botánica, de forma que el material se tiene que moler muy fino para que el disolvente pueda acceder a estos compuestos. En segundo lugar, los compuestos de interés son muy diferentes en cuanto a polaridad, en concreto, las resinas son polares y el caucho es no polar. Esto hace que sea difícil utilizar un sistema con un único disolvente, y por tanto, la mayoría de procedimientos de extracción utilizan un sistema de extracción con dos disolventes, por ejemplo, acetona para la extracción de resina seguido por ciclohexano para la extracción de caucho. En tercer lugar, el bagazo molido tiene propiedades físicas que se traducen en una velocidad de percolación muy lenta para disolventes líquidos. En cuarto lugar, el contacto con el oxígeno puede oxidar el extracto de caucho en otros procedimientos.

Así, ha sido difícil diseñar un procedimiento comercialmente viable para la extracción de bagazo con disolventes líquidos. Además, debido a los problemas con la baja velocidad de percolación a través del bagazo, los procedimientos de procesamiento tradicionales han dado lugar a una producción comercial baja, y gran parte del bagazo sin utilizar contiene disolvente residuales. Los disolvente residuales en el bagazo remanente plantean riesgos de seguridad ambiental y hacen que el bagazo en exceso sea en su mayor parte inutilizable para otras aplicaciones. Por último, la baja producción hace de estos procedimientos de extracción de la técnica anterior procedimientos de extracción comercialmente inviables.

Por tanto, existe la necesidad de un procedimiento de extracción y fraccionamiento de caucho y resinas rentable, eficiente, y ecológico a partir de materiales vegetales, tales como el guayule.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención utiliza disolventes supercríticos, tales como dióxido de carbono, opcionalmente en combinación con otros co-disolventes, para la separación, fraccionamiento y purificación de resinas de bajo peso molecular y biopolímeros de alto peso molecular, tales como el caucho, a partir de materiales vegetales, tales como el guayule. Una realización utiliza dióxido de carbono supercrítico para la extracción, separación, fraccionamiento y purificación simultánea de caucho y resinas a partir de materiales vegetales del guayule. Realizaciones alternativas de la presente invención comprenden las etapas de extracción de resina y caucho con dióxido de carbono supercrítico, y la separación, fraccionamiento y purificación de caucho y resinas de forma sucesiva en lugar de simultáneamente.

10 Como se desvela en el presente documento, la presente invención es un procedimiento de extracción de biopolímeros de alto peso molecular, por ejemplo, caucho, y resina a partir de material vegetal utilizando un fluido supercrítico a presiones de medias a elevadas. En al menos una realización, el dióxido de carbono gaseoso se comprime en un líquido denso, y a continuación este líquido se bombea a un recipiente con forma cilíndrica y a alta presión que contiene el arbusto de guayule, a continuación el líquido cargado de extracto se bombea a una cámara de separación, en la que el extracto se separa del gas, y el gas se recupera para su reutilización. Se pueden utilizar muchas variaciones de estos procedimientos y condiciones, tal y como se desvela en el presente documento, que incluyen diferentes sistemas co-disolventes y procedimientos de preparación de material vegetal. Serán evidentes para los expertos en la materia.

20 Aunque los procedimientos de extracción con fluidos supercríticos se han utilizado comercialmente para la extracción de alcaloides, componentes aromatizantes, perfumes y similares, por las razones articuladas anteriormente, este procedimiento previamente no ha mostrado ser eficaz o útil en la extracción de biopolímeros de alto peso molecular a partir de materiales vegetales tan complejos como el guayule, que contiene miles de productos secundarios.

25 El caucho es un polímero hidrocarbonado de origen natural del cis-1,4-poliisopreno con 400-50.000 unidades monoméricas de isopreno unidas enzimáticamente en una configuración de cabeza a cola. Se debe entender que los cauchos procedentes de numerosas plantas, tales como las plantas de guayule, se definen en el presente documento como cauchos de "tipo guayule" y por tanto se pueden utilizar solos o combinados entre sí. En lo sucesivo cuando se haga cualquier referencia a las plantas o arbustos de guayule, se debe entender que también se pueden utilizar las plantas y arbustos descritos a continuación.

30 Plantas de tipo guayule que se pueden utilizar para preparar micelas que contienen caucho incluyen planta de guayule, tártago (*Euphorbia lathyris*), mariola (*Parthenium incanum*), chamisa (*Chrysothamnus nauseosus*), candelilla (*Pedilanthus macrocarpus*), goma de vid (*Cryptostegia grandiflora*), algodoncillo (*Asclepias syriaca*, *speciosa*, *subulata*, y otras), varas de oro (*Solidago altissima*, *graminifolia*, *rigida*, y otras), diente de león ruso (*Taraxacum kok-saghyz*), picnante (*Pycnanthemum incanum*), camedrio americano (*Teucreum canadense*), y campánula (*Campanula americana*). Se conocen, y por tanto se pueden utilizar, muchas otras plantas que producen caucho e hidrocarburos de tipo caucho, en particular entre las familias *Asteraceae* (*Compositae*), *Euphorbiaceae*, *Campanulaceae*, *Labiatae*, y *Moraceae*.

40 Los materiales vegetales se pueden obtener utilizando diversos procedimientos convencionales y experimentales de recolección. En general, las plantas se cultivan, se recogen y se empacan utilizando prácticas agrícolas convencionales. Para obtener los materiales vegetales se pueden utilizar diversas partes de una planta, incluyendo las hojas, corteza, tallos, sistemas radiculares o cepellones.

45 No es necesario defoliar la planta debido a que los iones metálicos como el manganeso, hierro y cobre de las hojas que podrían promover la degradación oxidativa del caucho no se extraen en los disolventes del caucho. Además, el procesamiento de la planta, incluidas las hojas, puede contribuir a la calidad del bagazo debido a que las hojas contienen componentes minerales, nitrogenados y carbohidratos que podrían mejorar la calidad del bagazo para ciertas aplicaciones posteriores a su procesamiento. Además, en esta realización de la invención, el procedimiento da lugar a tres productos: caucho total del arbusto, resina total del arbusto y bagazo total del arbusto.

50 Las plantas se pueden procesar defoliándolas o descortezándolas utilizando corte mecanizado o corte a mano, o se pueden procesar con las hojas y lavarse sin defoliarlas o sin descortezarlas. La retirada de las hojas del arbusto recogido antes del procedimiento de extracción supercrítico desvelado permite que se pueda aislar la cera de las hojas y venderse por separado. La defoliación también eliminará la cera como posible contaminante de los disolventes de la resina y el caucho.

55 El procesamiento inicial de los materiales vegetales puede consistir en un sistema de agua a alta presión para arrancar de la planta la corteza o las hojas. Los materiales vegetales se pueden procesar en una instalación de procesamiento mediante una cinta transportadora, o todo material vegetal sobrante se puede trasladar para su posterior refinación o eliminación. El procesamiento secundario antes de la extracción también puede comprender trituración, molienda por martillos, o el fraccionamiento forzado de parte o todo el material vegetal en trozos más pequeños. El material vegetal también se puede triturar y a continuación granular. El material vegetal también se

puede tratar previamente mediante degradación enzimática de plantas enteras o partes de la planta. Opcionalmente, a continuación el bagazo se puede extraer adicionalmente de acuerdo con los procedimientos desvelados en el presente documento.

5 El procedimiento de extracción desvelado en el presente documento se puede llevar a cabo a gran escala utilizando equipos de extracción industrial o a pequeña escala utilizando unidades a escala de laboratorio típicas tales como las unidades Spe-ed SFE-2 de Applied Separations, 930 Hamilton Street, Allentown, PA, 18101.

10 En estado supercrítico, los disolventes, o fluidos supercríticos (FSC), pueden penetrar fácilmente en los materiales porosos y fibrosos, y están particularmente bien adaptados para el procesamiento de materiales vegetales de guayule. Puesto que el poder de solvatación se puede ajustar cambiando la presión o la temperatura, la separación y fraccionamiento de resinas y caucho es rápida y sencilla. Además, se puede mejorar el fraccionamiento y se puede aumentar la extracción para componentes de alto peso molecular añadiendo modificantes o co-disolventes, haciendo de los FSC un disolvente muy versátil para su utilización con una mejor capacidad de separación/fraccionamiento cuando se comparan con procedimientos de extracción con disolventes líquidos orgánicos convencionales.

15 En general, los FSC son fluidos que se encuentran en la transición entre líquidos y gases, y comparten algunas cualidades de cada uno. Un FSC puro es un compuesto a una temperatura y una presión por encima de los valores críticos (por ejemplo, un fluido se denomina "supercrítico" cuando la temperatura y la presión superan el punto crítico de presión de una curva de coexistencia vapor-líquido). Más específicamente, un fluido se denomina supercrítico cuando la temperatura y la presión son superiores que los valores críticos correspondientes. La temperatura crítica de un fluido es la temperatura por encima de la cual la licuefacción no es posible a ninguna presión.

20 La presión crítica ("PC") se define además como la presión necesaria para licuar un gas a la temperatura crítica. A temperaturas y presiones por encima de las del punto crítico, los fluidos se encuentran en condiciones supercríticas. Un fluido supercrítico se caracteriza por unas propiedades físicas y térmicas que se encuentran entre las del gas y el líquido puro. La densidad del fluido depende enormemente la temperatura y la presión. Por encima de la temperatura crítica de un compuesto, el componente gaseoso puro no se puede licuar independientemente de la presión aplicada. La PC es la presión de vapor del gas a la temperatura crítica. En estado supercrítico, solo existe una fase. Esta fase retiene el poder disolvente que aproxima los líquidos y las propiedades de transporte comunes a los gases.

25 Por ejemplo, la siguiente es una comparación de valores típicos para la densidad, viscosidad, y difusividad de gases, líquidos y FSC:

Tabla 1. Comparación de las propiedades físicas y de transporte de gases, líquidos y FSC.

Propiedad	Densidad (kg/m ³)	Viscosidad (cP)	Difusividad (mm ² /s)
Gas	1	0,01	1-10
SCF	100-800	0,05-0,1	0,01-0,1
Líquido	1000	0,5-1,0	0,001

35 Cabe señalar que la presión y temperatura se pueden manipular utilizando una combinación de cambios isobáricos en la temperatura con cambios isotérmicos en la presión. Utilizando los FSC, es posible convertir un componente puro de líquido a gas (y viceversa) a través de la región supercrítica sin que se produzca una transición de fase. El comportamiento de un fluido en estado supercrítico se puede describir como el de un líquido muy móvil, y el comportamiento de su solubilidad se aproxima al de la fase líquida mientras que la penetración en una matriz sólida se ve facilitada por unas propiedades de transporte similares a los gases.

40 Como consecuencia, las velocidades de extracción y separación de fases pueden ser significativamente superiores que en el caso de un procedimiento de extracción convencional, y las condiciones de extracción se pueden controlar mucho mejor para optimizar aún más la separación. Se sabe que la extracción con FSC depende de la densidad del fluido, que a su vez se puede manipular controlando la presión y temperatura del sistema. Además, el poder de disolución del FSC se incrementa con un incremento isotérmico de la densidad o un incremento isopícnico (es decir, a densidad constante) de la temperatura.

45 En condiciones de equilibrio termodinámico, la distinción visual entre la fase líquida y la fase gaseosa, así como la diferencia entre las densidades del líquido y del gas desaparece en el punto crítico y por encima de este. Se producen cambios drásticos similares en las propiedades de una mezcla líquida a medida que se aproxima a los puntos críticos termodinámicos de la mezcla. Esto proporciona unas propiedades físicas del FSC más próximas a las de un gas, incluyendo la conductividad térmica, tensión superficial, capacidad calorífica a presión constante y viscosidad, que son muy superiores a los líquidos convencionales y mejora la transferencia de masa durante la extracción. Por ejemplo, si comparamos un disolvente orgánico líquido con un disolvente fluido supercrítico que

50 tenga la misma densidad, la conductividad térmica y difusividad de un FSC es superior y su viscosidad es muy

inferior. Además, con los FSC, la tensión superficial y el calor de vaporización casi desaparecen por completo.

Los fluidos supercríticos son una alternativa a los disolventes orgánicos en operaciones industriales de purificación y recristalización, debido a que proporcionan un procedimiento más ecológico y eliminan algunos de los peligros para los trabajadores asociados a los procedimientos orgánicos tradicionales. Los procedimientos de extracción basados en FSC no producen emisiones de COV y CDO que son los subproductos de procedimientos orgánicos tradicionales. Los fluidos supercríticos habitualmente se utilizan para extraer analitos de las muestras.

Por ejemplo, los procedimientos de extracción con fluidos supercríticos (EFS) se utilizan de forma habitual en la industria alimentaria, por ejemplo, para descafeinar el café y el té y para la elaboración de cerveza. Los procedimientos con FSC también se utilizan en las industrias de polímeros, farmacéutica, de lubricantes y química fina y se evalúan por su potencial para incrementar los niveles de rendimiento del producto frente a las tecnologías de procesamiento tradicionales. Además, los FSC se utilizan para la recuperación de compuestos orgánicos a partir de pizarra bituminosa, separaciones de fluidos biológicos, bio-separación, recuperación de petróleo, desasfaltado y desencerado de crudo, procesamiento de carbón, extracción selectiva de fragancias, aceites e impurezas, control de la polución, y combustión.

Los fluidos supercríticos proporcionan la ventaja de que son baratos, extraen los analitos más rápido y son más ecológicos que los disolventes orgánicos. Por ejemplo, los FSC tienen un poder de solvatación similar a disolventes líquidos orgánicos pero con mayores difusividades, menor viscosidad, y menor tensión superficial. El poder de solvatación también se puede ajustar fácilmente variando la presión o la temperatura para una separación eficaz de los analitos. De acuerdo con una realización, se utiliza dióxido de carbono como disolvente supercrítico. Alternativamente, también se utilizan otros disolventes supercríticos, incluyendo, pero no limitado a, amoniaco, agua, óxido nitroso, xenón, criptón, metano, etano, etileno, propileno, propano, pentano, metanol, etanol, isopropanol, isobutanol, clorotrifluorometano, monofluorometano, ciclohexanol, tolueno y otros disolventes conocidos en la materia.

El dióxido de carbono en estado fluido supercrítico tiene las propiedades físicas de muy baja tensión superficial, baja viscosidad y alta difusividad similares a gases, que permiten que un disolvente fluido supercrítico penetre en un sustrato con una porosidad ultra baja, tal como un lecho de bagazo triturado muy fino, en un recipiente de extracción de lecho fijo y disuelve los compuestos de interés. El dióxido de carbono supercrítico parece tener polaridad suficiente a presiones y temperaturas de medias a elevadas para ser un disolvente adecuado de los materiales resinosos (pero es un mal disolvente para el caucho). Por último, el dióxido de carbono supercrítico, debido a su baja tensión superficial, baja viscosidad y elevada difusividad, puede penetrar en el lecho de bagazo triturado a una velocidad de percolación muy alta, que permite una extracción muy rápida cuando se compara con disolventes hidrocarbonados. La utilización de CO₂ supercrítico es ventajosa sobre otros procedimientos de extracción y tiene el potencial para ser un procedimiento superior para la extracción de resina y caucho a escala comercial.

Después del procesamiento inicial del material vegetal, descrito con más detalle a continuación, el material vegetal se pone en contacto con dióxido de carbono cerca o por encima de las condiciones supercríticas durante un periodo de tiempo suficiente para solubilizar los componentes de resina y/o caucho, formando una solución supercrítica. Como se desvelará con mayor detalle en el presente documento, a esto le sigue un procedimiento de recolección en el que se recogen las resinas y el caucho, que precipitan en la solución supercrítica, cuando la presión se reduce a nivel atmosférico. Las presiones utilizadas para la extracción pueden oscilar entre 103 bar (1500 psi) aproximadamente y 689 bar (10.000 psi) aproximadamente dependiendo de la temperatura, para el dióxido de carbono supercrítico y para el dióxido de carbono con sistemas modificadores co-disolventes.

En otra realización, el arbusto de guayule primero se extrae con dióxido de carbono supercrítico a temperaturas y presiones elevadas y las condiciones de presión y temperatura se reducen o se varían para precipitar las diversas fracciones insolubles. En otra realización más, el fraccionamiento se puede llevar a cabo extrayendo el arbusto de guayule a diferentes temperaturas y presiones, que van de bajas a altas, y recogiendo cada fracción, una nueva forma de preparar resinas con diferentes puntos de fusión. Preferentemente, este procedimiento de extracción se puede utilizar para fraccionar las resinas y el caucho en un único sistema y con un único disolvente.

Las etapas del procedimiento desvelado se pueden realizar en diferente orden o, en algunos casos, como se ha indicado, aproximadamente al mismo tiempo. Por ejemplo, en una realización, la extracción simultánea de resina y caucho utilizando un co-disolvente no polar va seguida por el fraccionamiento dentro de un sistema de fluido supercrítico, por ejemplo, utilizando CO₂, en una fracción de caucho y una fracción de resina.

Más específicamente, la presente invención desvela un procedimiento de extracción de caucho y resina de al menos una de las siguientes formas alternativas y no limitantes: (1) la extracción aproximadamente simultánea de caucho y resina utilizando un disolvente supercrítico, tal como CO₂ supercrítico sin el uso de ningún otro co-disolvente; (2) la extracción aproximadamente simultánea de caucho y resina utilizando un co-disolvente no polar, seguido del fraccionamiento en un sistema fluido supercrítico, por ejemplo, utilizando CO₂ supercrítico, en una fracción de caucho y una fracción de resina; o (3) la extracción de un fluido supercrítico a alta presión en un intervalo estrecho y específico de presión y temperaturas para retirar la resina, seguido por la extracción del disolvente a alta presión en el mismo recipiente, con ciclohexano o un disolvente no polar similar para retirar el caucho; o (4) la extracción del

disolvente a alta presión a un intervalo específico de presión y temperatura con ciclohexano o un disolvente no polar similar para retirar el caucho, seguido por la extracción del fluido supercrítico a alta presión en un intervalo estrecho y específico de presión y temperaturas para retirar la resina.

5 Cada una de las realizaciones alternativas anteriores de los procedimientos desvelados opcionalmente se somete entonces a un aclarado final del dióxido de carbono supercrítico para retirar el disolvente residual del bagazo.

10 Ahora haciendo referencia a la realización del procedimiento desvelado que comprende la extracción simultánea de caucho y resina, el procedimiento comprende una extracción simultánea de resina y caucho utilizando un dióxido de carbono supercrítico a una presión específica, preferentemente entre 103 (1500) y 689 bar (10.000 psi) y más preferentemente entre 345 (5000) y 689 bar (10.000 psi) con un intervalo de temperaturas entre 60-100 °C. Una
 15 realización alternativa además incluye la utilización de un co-disolvente no polar, preferentemente a una relación de co-disolvente 3-10 veces el peso de la alimentación, con el fin de extraer simultáneamente las resinas y el caucho. De acuerdo con la presente divulgación los co-disolventes no polares incluyen, pero no están limitados a, hexano, hexeno, octano, pentano, ciclohexano, iso-octano, y 1-hexeno. Otra realización incluye alternativamente la utilización de un co-disolvente polar, por ejemplo, agua, etanol, metanol y acetona. Además, la presente divulgación incluye una extracción con fluidos supercríticos que incluye tanto un co-disolvente polar como un co-disolvente no polar.

La extracción simultánea va seguida de una etapa de fraccionamiento, utilizando un sistema de fluidos supercríticos para fraccionar el material en una fracción de caucho y una fracción de resina. A continuación el fraccionamiento va seguido por un aclarado de dióxido de carbono puro, que retira el disolvente residual del bagazo.

20 En una realización alternativa, la extracción con fluidos supercríticos a alta presión a un intervalo estrecho y específico de presión y temperaturas para retirar la resina va seguida de una extracción de disolvente a alta presión en el mismo recipiente, con un disolvente no polar para retirar el caucho. En otra realización, la extracción del disolvente a alta presión se realiza en un intervalo específico de presión y temperatura con ciclohexano o un disolvente no polar similar para retirar el caucho, seguido de la extracción del fluido supercrítico a alta presión a un
 25 intervalo específico y estrecho de presión y temperaturas para retirar la resina. En otra realización más, uno o más de los procedimientos anteriores van seguidos opcionalmente de un aclarado final de dióxido de carbono supercrítico para retirar el disolvente residual del bagazo.

La retirada de las resinas y la segunda extracción se realizan a presión, que permite eludir el problema de la percolación lenta, y proporciona un procedimiento capaz de obtener un rendimiento elevado de caucho a partir del producto. El aclarado final con dióxido de carbono permite la eliminación del problema medioambiental. Otra versión
 30 de este segundo procedimiento utiliza un disolvente polar que es selectivo para la resina tal como alcohol o acetona, para acelerar la retirada de la resina y en algunos casos suprimir la extracción del caucho para obtener un rendimiento y una pureza de la fracción de resina y caucho incluso superiores.

La presente divulgación también contempla la utilización de líquidos subcríticos para el procedimiento de extracción. Se pueden utilizar numerosas variaciones de estos procedimientos y condiciones tales como diferentes sistemas co-
 35 disolventes, condiciones subcríticas para extraer fracciones de bajo peso molecular, y similares, y estas serán evidentes para los expertos en la materia. Sin embargo específicamente, el procedimiento subcrítico comprende poner en contacto el material vegetal con un gas disolvente comprimido, en el que la temperatura y la presión del disolvente se encuentran en condiciones de líquido subcrítico; mantener el líquido subcrítico durante un periodo suficiente, en el que el biopolímero y el disolvente forman una solución disolvente de líquido subcrítico; y extraer el
 40 biopolímero mediante percolación del líquido subcrítico a través de un lecho del material vegetal utilizando un ayudante de percolación inerte tal como tierra diatomácea.

Como etapa alternativa adicional, el material vegetal se almacena antes de su procesamiento. Específicamente, se utiliza un procedimiento de preimpregnación antes de la extracción supercrítica. En esta realización, el
 45 almacenamiento comprende la mezcla del material de forma desmenuzada con al menos un líquido orgánico esencialmente exento de agua para formar una suspensión en la que el material se protege del contacto con el oxígeno y a continuación el almacenamiento de dicha suspensión durante al menos 24 horas. En esta realización, el líquido orgánico se puede seleccionar entre (1) alcoholes, éteres, ésteres y cetonas que tienen de uno a ocho átomos de carbono; (2) disolventes hidrocarbonados que tienen un intervalo de ebullición dentro de aproximadamente 20 °C-100 °C; (3) micela de resina concentrada; (4) micela de hidrocarburos/caucho de guayule/resina de guayule; (5) micela de hidrocarburo/caucho de guayule que comprende dicho disolvente de hidrocarburo y aproximadamente el 2-4 % de caucho de guayule, o (6) sus mezclas. En esta realización, el líquido es acetona o micela de acetona/resina y contiene un estabilizante tal como un estabilizante de *para*-fenilendiamina.
 50

Además, el almacenamiento del material vegetal puede comprender la planta entera sin defoliar y se puede secar hasta un contenido de humedad de aproximadamente el 5-25 % antes de formar la suspensión. En algunas
 55 realizaciones, la suspensión se somete a agitación suave. Este procedimiento de almacenamiento impide el desprendimiento de olores desagradables, debido a la degradación, e impide el crecimiento microbiano en el arbusto. Este procedimiento también permite que la suspensión de guayule desmenuzado/disolvente orgánico se tenga que bombear desde una unidad de procesamiento a otra, evitando la exposición innecesaria del material al aire. Además, la invención permite una extracción parcial o esencialmente completa de productos útiles a partir del

arbusto durante el almacenamiento, reduciendo así los costes, el tiempo y el equipo necesarios.

5 Otra etapa alternativa adicional es el pretratamiento del material vegetal para incrementar la eficacia del procedimiento de extracción supercrítico y/o incrementar el rendimiento del caucho y resina producidos en la extracción. En una realización de la presente invención, la etapa de pretratamiento comprende la aplicación de una solución salina de guanidina al material vegetal, para ablandar el tejido de las células vegetales y desnaturalizar la cubierta proteica que rodea a cada glóbulo de caucho, con el fin de facilitar la liberación del caucho a la solución.

10 Una vez extraídos el caucho y la resina, el bagazo recuperado en el procedimiento de extracción con el disolvente está relativamente libre de agua y se podría utilizar como combustible para suministrar los requerimientos energéticos del sistema y procedimiento desvelados, o como un producto comercializable por separado. Alternativamente, la hidrólisis completa del bagazo se puede ver afectada por azúcares fermentables, que se podrían utilizar como tal, o se podrían fermentar para preparar etanol.

15 Las resinas que se extraen del arbusto también se pueden recuperar y son una mezcla de terpenos, terpenoides, partenoides y glicéridos de ácidos grasos. El componente de resina también contiene una cera dura valiosa similar a la cera de carnauba. Las resinas se pueden utilizar como adhesivo en madera contrachapada y como componente de barnices. Además, la resina también se puede utilizar como resina adherente en la fabricación de artículos compuestos reforzados de caucho tales como neumáticos y manguitos de radiador del coche.

Ejemplos

20 El procedimiento de extracción de resinas y caucho se explica en los siguientes ejemplos; los ejemplos expuestos en el presente documento a continuación se entiende que no limitan la divulgación. Los ejemplos 1-15 desvelados en el presente documento se realizan de acuerdo con una o más realizaciones del procedimiento desvelado. Los resultados de estos experimentos ilustran las ventajas de utilizar el procedimiento de extracción supercrítico desvelado. Con el fin de medir y analizar los extractos de caucho y resina, se utiliza el procedimiento de EAD (extracción acelerada del disolvente) para medir el porcentaje de caucho y resina extraídos utilizando la extracción con disolvente supercrítico de acuerdo con la presente divulgación.

25 El sistema EAD usado para determinar el caucho y la resina extraídos utilizando el procedimiento desvelado comprende lo siguiente: un tubo de centrífuga de polipropileno, 50 ml, con falda; un plato de pesaje de aluminio, de 70 mm de diámetro, con lengüeta; un horno de secado, Thelco Modelo 130DM (o equivalente); una centrífuga, Dynac Modelo 420101 (o equivalente); una balanza analítica, Mettler Toledo AG 104 (o equivalente) con una resolución de 0,01 mg; un horno de vacío, VWR Modelo 1400E (o equivalente), y un extractor acelerado de disolvente (ASE), Modelo 200 de Dionex con controlador de disolvente; celdas de extracción, 11 ml con discos de filtro; viales de borosilicato, 40 ml, con septos y tapas; y un molinillo de café. Además, de acuerdo con una
30 realización, se utilizan los siguientes reactivos: acetona, ciclohexano, alcohol metílico; nitrógeno, y arena de Ottawa.

35 El análisis del extracto comienza poniendo el material vegetal, tal como el arbusto de guayule entero o el arbusto de guayule tosca o finamente molido, en un recipiente a presión para la extracción del fluido supercrítico (EFS). En una realización de la invención, el arbusto de guayule se corta en trozos pequeños. En una realización alternativa, el arbusto de guayule se tritura o se muele primero muy fino.

40 Específicamente, la muestra de material vegetal se preparó pesando la muestra entera fresca y a continuación cortando tejido de las ramas en longitudes de 2 cm. El material vegetal también se redujo a través de una astilladora usando un tamiz de orificio redondo de 3/8" para conseguir el mismo tamaño de partícula. Una vez reducido su tamaño, el material vegetal se volvió a pesar. A continuación, el material vegetal se muele en un molinillo de café u otro aparato adecuado. Entonces, el material de la muestra se almacena en frascos o viales en la nevera.

45 El análisis se realizó de acuerdo con el siguiente procedimiento. En primer lugar, una muestra de 1,5 g preparada de material vegetal se colocó en un plato de aluminio tarado. En segundo lugar, se pesaron otro plato y un tubo de centrífuga para cada muestra. En tercer lugar, se mezcló arena (aproximadamente 2,5-3 g) con la muestra, se transfirió a una celda (tornillo en la parte inferior, colocar un filtro en el interior), y se atomilló en la parte superior de la celda. Se añadió más arena para rellenar. Se comprobó la estanquidad de la parte superior e inferior para impedir que hubiera que abortar la prueba debido a la pérdida de disolvente.

50 A continuación la celda se cargó en la bandeja superior del EAD. En la primera posición se cargó una celda en "blanco" (rellena solo con arena). Los viales marcados se cargaron en la bandeja inferior y se pusieron viales vacíos en las posiciones R1-R4. Se comprobó el sistema para verificar que había disolvente suficiente en las botellas. Se conectó el gas seguido por el EAD.

55 Para los ejemplos proporcionados a continuación, el calendario del siguiente programa comprende tres ciclos de 20 minutos cada uno con una temperatura del horno a 140 °C. Se usó alcohol etílico al 100 % para enjuagar con una purga de 60 segundos y se aclaró con acetona al 50 %/ciclohexano al 50 %. A continuación se cargaron las muestras y se comenzó la prueba. Los viales se pusieron en un congelador hasta que estuvieron listos para centrifugar. Los viales se sacudieron suavemente (no agitados). Aproximadamente 20 ml de la mezcla de muestra se vertieron o pipetearon en el tubo de centrífuga y se añadió una cantidad igual de alcohol metílico. El vial se cerró

y se centrifugó a 3500 rpm durante 20 minutos.

Después de la centrifugación, todo excepto aproximadamente 5 ml de sobrenadante se vertieron o pipetearon en el platillo de aluminio. El resto del extracto se añadió al tubo. El vial se aclaró con 5 ml de ciclohexano, y el aclarado se añadió al tubo. A continuación el vial se aclaró con 5 ml de acetona, y ese aclarado también se añadió al tubo. Por último, se añadió una cantidad igual de alcohol metílico al tubo de centrifuga. A continuación el tubo se cerró y se centrifugó a 3500 rpm durante 20 minutos.

Después de esta centrifugación, todo el sobrenadante se vertió en el platillo, y el platillo y el tubo se dejaron secar en la campana. A continuación el platillo seco se puso en un horno de vacío a 60 °C durante 30 minutos. El platillo y el tubo se pesaron entonces y se calculó el porcentaje de resina y caucho utilizando las fórmulas siguientes:

$$\text{Fórmula 1: \% de Resina} = \frac{\text{Peso seco de extracto de acetona}}{\text{Peso de la muestra}} \times 100$$

$$\text{Fórmula 2: \% de Caucho} = \frac{\text{Peso seco de extracto de ciclohexano}}{\text{Peso de la muestra}} \times 100$$

Lo siguiente es el cálculo de una muestra que ilustra la utilización de las fórmulas de caucho y resina anteriores:

15	A)	Peso de la muestra	1,4919 g
	B)	Peso del plato de Al tarado para la extracción de acetona	2,2214 g
	C)	Plato de Al + residuo extraído	2,3304 g
	D)	Peso del residuo de acetona = (C-B)	0,1090 g
	E)	Peso del tubo tarado para la extracción de ciclohexano	11,2777 g
	F)	Tubo + residuo extraído	11,3118 g
	G)	Peso del residuo de (ciclo)hexano = (F - E)	0,0341 g

$$\text{Fórmula 1: \% de Resina} = \frac{0,1090 \text{ g}}{1,4919 \text{ g}} \times 100 = 7,31 \%$$

$$\text{Fórmula 2: \% de Caucho} = \frac{0,0341 \text{ g}}{1,4919 \text{ g}} \times 100 = 2,29 \%$$

Ejemplo 1. Extracción de 50 ml de caucho natural con CO₂ puro (345 bar [5000 psi], 60 °C)

12,78 g de alimentación de arbusto de guayule se pusieron en un recipiente de extracción de 50 ml y se extrajeron con dióxido de carbono puro a una presión de 345 bar (5000 psi) y una temperatura de 60 °C. El caudal es de 3 l/minuto. El tiempo de extracción es de 30 minutos. Se extrajo un total de 0,37 g de material sólido amarillo (2,89 % de la alimentación), más una cantidad adicional de 0,06 g acumulados en la trampa de frío. El dióxido de carbono supercrítico en estas condiciones de procesamiento muestra una alta selectividad por la resina. La muestra del extracto tiene una concentración de resina en el CO₂ del 37,04 % y está entre las más altas de todas las muestras presentadas. No obstante, el rendimiento del 2,89 % de la alimentación es muy inferior al de muestras a presión y temperaturas superiores. El porcentaje de caucho en el extracto es del 2,77 % de la alimentación, que es un valor alto para co-disolventes orgánicos no polares.

Ejemplo 2. Extracción de 50 ml con co-disolvente hexano (675 bar [9800 psi], 100 °C)

15,05 g de alimentación de arbusto de guayule se pusieron en un recipiente de extracción y se extrajeron con dióxido de carbono y 60 g de co-disolvente hexano a una presión de 675 bar (9800 psi) y una temperatura de 100 °C. El caudal es de 3 l/minuto. El tiempo de extracción es de 20 minutos. Se extrajeron 1,21 g de una película verde oscura (8,04 % de la alimentación). Se recogió una cantidad adicional de 1,41 g principalmente de hexano en la trampa de frío. El dióxido de carbono supercrítico en estas condiciones de procesamiento muestra la mayor capacidad de extracción para el caucho cuando se compara con todos los demás experimentos previos.

La muestra del extracto tiene una concentración de resina en el CO₂ del 16,20 % y está entre las concentraciones de resina más bajas; no obstante, el rendimiento del 8,04 % de la alimentación es superior al de los experimentos previos. El porcentaje de caucho en el extracto es del 4,98 % de la alimentación. Estas condiciones de procesamiento indican que la presencia de una concentración relativamente baja de co-disolvente hexano parece promover la extracción del caucho. El análisis del residuo muestra que la concentración de resina residual es del 2,2 % utilizando el procedimiento de EAD, y la concentración de caucho en el residuo es del 1,8 %. Este ejemplo ilustra el aumento del rendimiento del caucho utilizando el procedimiento de extracción con disolvente supercrítico desvelado que incluye un disolvente no polar.

Ejemplo 3. Extracción de 50 ml con co-disolvente hexano (345 bar [5000 psi], 100 °C)

15,00 g de alimentación de arbusto de guayule se pusieron en un recipiente de extracción y se extrajeron con dióxido de carbono y 110 g de co-disolvente hexano a una presión de 345 bar (5000 psi) y una temperatura de 100 °C. El caudal es de 3 l/minuto. La extracción se lleva a cabo durante 45 minutos. Se extrajeron 0,71 g de una película verde oscura (4,73 % de la alimentación). Se recogió una cantidad adicional de 14,89 g principalmente de hexano en la trampa de frío. El dióxido de carbono supercrítico en estas condiciones de procesamiento muestra una buena capacidad de extracción para el caucho. La muestra del extracto tiene una concentración baja de resina del 15,44 % y un alto rendimiento del 4,73 % de la alimentación. El porcentaje de caucho en el extracto es del 9,40 % de la alimentación. Estas condiciones de procesamiento indican que la presencia de una concentración relativamente alta de co-disolvente hexano promueve la extracción del caucho e incrementa ligeramente la extracción de la resina. Utilizando el procedimiento de EAD, el análisis del residuo muestra que la concentración de resina residual es del 2,0 %, y la concentración de caucho en el residuo es del 0,8 %. Este ejemplo ilustra además el mayor rendimiento del caucho utilizando una realización del procedimiento desvelado, en concreto la extracción con un disolvente supercrítico que incluye un co-disolvente no polar.

Ejemplo 4. Extracción de 50 ml con co-disolvente hexano (675 bar [9800 psi], 102 °C)

13,88 g de alimentación de arbusto de guayule se pusieron en un recipiente de extracción y se extrajeron con dióxido de carbono y 100 g de co-disolvente hexano a una presión de 675 bar (9800 psi) y una temperatura de 102 °C. El caudal es de 3 l/minuto. La extracción se lleva a cabo durante 15 minutos. Se extrajeron 0,71 g de una película verde oscura (5,12 % de la alimentación). Se recogió una cantidad adicional de 7,38 g principalmente de hexano en la trampa de frío. El dióxido de carbono supercrítico en estas condiciones de procesamiento muestra una muy buena selectividad por el caucho. La muestra del extracto tiene un 16,81 % de concentración de resina, sin embargo, un rendimiento de la alimentación del 5,12 % es alto. El porcentaje de caucho en el extracto es del 14,63 % de la alimentación, que es relativamente alto, y que muestra que el caucho se puede extraer en estas condiciones de procesamiento. Estas condiciones de procesamiento indican que la presencia de co-disolvente hexano promueve la extracción de caucho. Utilizando el procedimiento de EAD, el residuo tiene un 2,1 % de concentración de resina y un 1,1 % de concentración de caucho.

Ejemplo 5. Extracción de 50 ml con co-disolvente hexano (682 bar [9900 psi], 80 °C)

12,98 g de alimentación de arbusto de guayule se pusieron en un recipiente de extracción y se extrajeron con dióxido de carbono y 115,38 g de co-disolvente hexano a una presión de 682 bar (9900 psi) y una temperatura de 80 °C. El caudal es de 3 l/minuto. La extracción se lleva a cabo durante 30 minutos. Se extrajeron 0,60 g de una película verde oscura (4,62 % de la alimentación). Se recogió una cantidad adicional de 0,26 g principalmente de hexano en la trampa de frío. El dióxido de carbono supercrítico en estas condiciones de procesamiento muestra una muy buena selectividad por el caucho. La muestra del extracto tiene un 12,35 % de concentración de resina y un 4,62 % de rendimiento de la alimentación. El porcentaje de caucho en el extracto es del 8,97 % de la alimentación e indica que el caucho se puede extraer en estas condiciones de procesamiento. Estas condiciones de procesamiento indican además que la presencia de co-disolvente hexano promueve la extracción de caucho. Utilizando el procedimiento de EAD, el residuo tiene un 2,3 % de concentración de resina y un 1,1 % de concentración de caucho.

Ejemplo 6. Extracción de 50 ml con co-disolvente hexano (675 bar [9800 psi], 80 °C)

13,10 g de alimentación de arbusto de guayule se pusieron en un recipiente de extracción y se extrajeron con dióxido de carbono y 110,16 g de co-disolvente hexano a una presión de 675 bar (9800 psi) y una temperatura de 80 °C. El caudal es de 3 l/minuto. La extracción se lleva a cabo durante 1 h. Se extrajeron 1,47 g de una película verde oscura (11,22 % de la alimentación). Se recogió una cantidad adicional de 0,14 g principalmente de hexano en la trampa de frío. El dióxido de carbono supercrítico en estas condiciones de procesamiento muestra una muy buena selectividad por el caucho. La muestra del extracto tiene una concentración de resina media combinada ligeramente inferior al 10 % y un 11,22 % de rendimiento de la alimentación. El porcentaje de caucho en el extracto es del 10,5 % de la alimentación, lo que indica que la resina se extrae muy bien en estas condiciones de procesamiento. Estas condiciones de procesamiento indican que la presencia de co-disolvente hexano parece promover la extracción del caucho. Utilizando el procedimiento de EAD, el residuo tiene un 2,0 % de concentración de resina y un 0,8 % de concentración de caucho.

Ejemplo 7. Extracción de 50 ml con co-disolvente 1-hexeno (675 bar [9800 psi], 100 °C)

13,00 g de alimentación de arbusto de guayule se pusieron en un recipiente de extracción y se extrajeron con dióxido de carbono y 114,16 g de co-disolvente 1-hexeno a una presión de 675 bar (9800 psi) y una temperatura de 100 °C. El caudal es de 3 l/minuto. La extracción se lleva a cabo durante 1 h. Se extrajeron 0,68 g de una película verde oscura (5,85 % de la alimentación). Se recogió una cantidad adicional de 0,44 g principalmente de hexeno en la trampa de frío. El dióxido de carbono supercrítico en estas condiciones de procesamiento muestra una muy buena selectividad por el caucho. La muestra del extracto tiene una concentración de resina media combinada del 11,4 % y un 5,85 % de rendimiento de la alimentación. El porcentaje de caucho en el extracto es del 13,4 % de la alimentación, lo que indica que la resina se extrae muy bien en estas condiciones de procesamiento. Estas

condiciones de procesamiento indican que la presencia de co-disolvente 1-hexeno promueve la extracción de caucho. Utilizando el procedimiento de EAD, el residuo tiene un 2,0 % de concentración de resina y un 1,1 % de concentración de caucho.

Ejemplo 8. Extracción de 50 ml con co-disolvente ciclohexano (675 bar [9500 psi], 100 °C)

5 13,00 g de alimentación de arbusto de guayule se pusieron en un recipiente de extracción y se extrajeron con dióxido de carbono y 109,80 g de co-disolvente ciclohexano a una presión de 655 bar (9500 psi) y una temperatura de 100 °C. El caudal es de 3 l/minuto. La extracción se lleva a cabo durante 1 h. Se extrajeron 0,81 g de una película verde oscura (6,23 % de la alimentación). Se recogió una cantidad adicional de 0,40 g principalmente de ciclohexano en la trampa de frío. El dióxido de carbono supercrítico en estas condiciones de procesamiento muestra una muy buena selectividad por la resina. La muestra del extracto tiene una concentración de resina media combinada del 30,1 % y un 6,23 % de rendimiento de la alimentación. El porcentaje de caucho en el extracto es del 7,8 % de la alimentación, lo que indica que tanto la resina como el caucho se pueden extraer en estas condiciones de procesamiento. Utilizando el procedimiento de EAD, el residuo tiene un 3,0 % de concentración de resina y un 3,9 % de concentración de caucho.

15 **Ejemplo 9. Extracción de 50 ml con co-disolvente iso-octano (655 bar [9500 psi], 100 °C)**

13,00 g de alimentación de arbusto de guayule se pusieron en un recipiente de extracción y se extrajeron con dióxido de carbono y 110,26 g de co-disolvente iso-octano a una presión de 655 bar (9500 psi) y una temperatura de 100 °C. El caudal es de 3 l/minuto. La extracción se lleva a cabo durante 1 h. Se extrajeron 0,71 g de una película verde oscura (5,46 % de la alimentación). Se recogió una cantidad adicional de 0,17 g principalmente de iso-octano en la trampa de frío. El dióxido de carbono supercrítico en estas condiciones de procesamiento muestra una buena selectividad por la resina. La muestra del extracto del >30,1 % de resina es alta, al igual que el rendimiento total de la alimentación del 5,46 %. El porcentaje de caucho en el extracto es del 3,9 % de la alimentación, que era moderado en comparación con la mayoría de los demás experimentos con co-disolventes orgánicos no polares, lo que indica que iso-octano no es un co-disolvente tan eficaz para la extracción de caucho como el hexano, 1-hexeno, o ciclohexano. Utilizando el procedimiento de EAD, el residuo tiene un 2,5 % de concentración de resina y un 4,5 % de concentración de caucho.

Ejemplo 10. Extracción de 50 ml con co-disolvente agua, (675 bar [9800 psi], 100 °C)

14,72 g de alimentación de arbusto de guayule se pusieron en un recipiente de extracción y se extrajeron con dióxido de carbono y 7,32 g de co-disolvente agua a una presión de 675 bar (9800 psi) y una temperatura de 100 °C. El caudal es de 3 l/minuto. El tiempo de extracción es de 30 minutos. Se extrajeron 0,59 g de material amarillo mayoritariamente sólido (4,00 % de la alimentación), y se recogió una cantidad adicional de 0,16 g en la trampa de frío. El dióxido de carbono supercrítico en estas condiciones de procesamiento muestra una alta selectividad por las resinas. La muestra del extracto tiene un 39,59 % de concentración de resina, lo que indica que el agua promueve la extracción de la resina, y un rendimiento del 4,00 % de la alimentación.

35 Sin embargo, el porcentaje de caucho en el extracto es de solo el 0,83 % de la alimentación. Estas condiciones de procesamiento muestran una selectividad muy alta por la resina y una selectividad relativamente baja por el caucho, que indica que la presencia de agua promueve la extracción de la resina y reduce la extracción de caucho. Estas condiciones de procesamiento son adecuadas para un procedimiento comercial en dos etapas que extraiga selectivamente la resina y deje el caucho para una extracción posterior. El material en la trampa de frío tiene mucha menor concentración de resina y caucho que en el recipiente de recolección. Utilizando el procedimiento de EAD, el residuo tiene un 2,3 % de concentración de resina, y un 5,7 % de concentración de caucho.

Ejemplo 11. Extracción de 50 ml con co-disolvente agua, (344 bar [5000 psi], 60 °C),

16,26 g de alimentación de arbusto de guayule se pusieron en un recipiente de extracción y se extrajeron con dióxido de carbono y 8,07 g de co-disolvente agua a una presión de 344 bar (5000 psi) y una temperatura de 60 °C. El caudal es de 3 l/minuto. El tiempo de extracción es de 24 minutos. Se extrajeron 0,68 g de material amarillo mayoritariamente sólido (4,18 % de la alimentación), y se recogió una cantidad adicional de 0,13 g en la trampa de frío. La muestra de extracto al 28,8 % de concentración de resina no es ni de lejos tan alta como en el experimento previo que se llevó a cabo a una presión y temperaturas superiores. El rendimiento del 4,18 % de la alimentación se encuentra entre los más altos.

50 Sin embargo, el porcentaje de caucho en el extracto presentado es de solo el 0,37 % de la alimentación que está entre las cantidades más bajas cuando se compara con otras condiciones de procesamiento. Estas condiciones de procesamiento muestran que la presencia de agua reduce la extracción del caucho, pero que las condiciones de presión superiores son más propicias para la extracción de la resina. El material de la trampa de frío tiene concentraciones extremadamente bajas de resina y caucho en comparación con el recipiente de recolección. Utilizando el procedimiento de EAD, el residuo tenía un 2,6 % de concentración de resina, y un 5,8 % de concentración de caucho.

Ejemplo 12. Extracción de 50 ml con dióxido de carbono líquido (137 bar [2000 psi], 9,2 °C)

16,1 g de alimentación de arbusto de guayule se pusieron en un recipiente de extracción y se extrajeron con dióxido de carbono a una presión de 137 bar (2000 psi) y una temperatura de 9,2 °C. El recipiente del extracto y el recipiente de precalentamiento se pusieron en un contenedor con hielo para realizar una extracción en frío, sin embargo, no fuimos capaces de conseguir que fluyese y no se recogió nada de extracto. La alimentación de guayule, al menos al tamaño de partícula al que se realizaron las pruebas, no tiene una velocidad de percolación adecuada para realizar la extracción. La baja velocidad de percolación del dióxido de carbono líquido provoca que el lecho se comprima y forme un tapón, que impide la extracción. El dióxido de carbono líquido requiere el uso de un extractor especial, la sedimentación de la alimentación, o un tamaño de partícula mucho más grande, para que este procedimiento con el dióxido de carbono líquido funcione eficazmente.

Ejemplo 13. Extracción de 50 ml con co-disolvente etanol, (500 bar [7250 psi], 80 °C)

15,04 g de alimentación de arbusto de guayule se pusieron en un recipiente de extracción y se extrajeron con dióxido de carbono y 15 g de co-disolvente etanol a una presión de 500 bar (7250 psi) y una temperatura de 80 °C. El caudal es de 3 l/minuto. El tiempo de extracción es de 45 minutos. De extrajeron 0,58 g de un material sólido amarillo y una película verde oscura (3,85 % de la alimentación). El dióxido de carbono supercrítico en estas condiciones de procesamiento muestra una selectividad media por las resinas. La muestra de extracto al 30,09 % de concentración de resina no es tan alta como en otros experimentos. El rendimiento del 3,85 % de la alimentación no es tan alto como para otras condiciones de procesamiento que utilizan una presión superior o agua y otros co-disolventes.

Sin embargo, el porcentaje de caucho en el extracto presentado es del 0,51 % de la alimentación, que es extremadamente bajo, que indica que la presencia de etanol reduce la extracción de caucho. Estas condiciones de procesamiento son subóptimas para un procedimiento diseñado para extraer tanto la resina como el caucho, pero la presencia de etanol puede ser beneficiosa para un procedimiento que extraiga un producto de resina purificado en una sola etapa. Utilizando el procedimiento de EAD, el residuo tiene un 2,6 % de concentración de resina, y un 5,4 % de concentración de caucho.

Ejemplo 14. Extracción de 50 ml con co-disolvente acetona, (500 bar [5000 psi], 60 °C)

15,06 g de alimentación de arbusto de guayule se pusieron en un recipiente de extracción y se extrajeron con dióxido de carbono y 15 g de co-disolvente acetona a una presión de 500 bar (5000 psi) y una temperatura de 60 °C. El caudal es de 3 l/minuto. El tiempo de extracción es de 45 minutos. Se extrajeron 0,63 g de una película verde oscura (4,18 % de la alimentación). El dióxido de carbono supercrítico en estas condiciones de procesamiento muestra una selectividad extraordinaria por las resinas. La muestra de extracto al 40,02 % de concentración de resina es la más alta de todos los experimentos. El rendimiento del 4,81 % de la alimentación se encuentra entre los más altos dentro de este grupo de experimentos de cribado. El porcentaje de caucho en el extracto presentado es del 1,72 % de la alimentación pero se ve superado por algunos otros experimentos.

Estas condiciones de procesamiento indican que la presencia de acetona promueve la extracción de la resina. Estas condiciones de procesamiento se deberían considerar como una única etapa en un procedimiento en dos etapas para la extracción de resina y caucho por separado y de forma secuencial. Utilizando el procedimiento de EAD, el residuo tiene un 2,9 % de concentración de resina, y un 6,5 % de concentración de caucho.

Ejemplo 15. Extracción de 50 ml con co-disolvente hexano, (500 bar [5000 psi], 60 °C)

16,12 g de alimentación de arbusto de guayule se pusieron en un recipiente de extracción y se extrajeron con dióxido de carbono y 15 g de co-disolvente hexano a una presión de 500 bar (5000 psi) y una temperatura de 60 °C. El caudal es de 3 l/minuto. El tiempo de extracción es de 45 minutos. Se extrajeron 0,53 g de un material sólido amarillo y una película verde oscura (3,28 % de la alimentación). El dióxido de carbono supercrítico en estas condiciones de procesamiento muestra una muy buena selectividad por las resinas. La muestra de extracto al 34,69 % de concentración de resina se encuentra entre los más altos de los experimentos; no obstante, el rendimiento del 3,28 % de la alimentación no es tan alto como en algunos otros experimentos.

El porcentaje de caucho en el extracto presentado es del 1,09 % de la alimentación, que es relativamente bajo, y que muestra que el caucho todavía no se extraía en gran cantidad, utilizando estas condiciones de procesamiento particulares. Estas condiciones de procesamiento indican que la presencia de una concentración relativamente baja de co-disolvente hexano parece promover la extracción de la resina y promueve ligeramente la extracción de caucho. Estas condiciones de procesamiento se deberían considerar como una única etapa en un procedimiento en dos etapas para la extracción de resina y caucho por separado y de forma secuencial. Utilizando el procedimiento de EAD, el residuo tiene un 2,9 % de concentración de resina y un 5,3 % de concentración de caucho.

Por tanto, el presente procedimiento de uso de dióxido de carbono supercrítico elimina o reduce enormemente el uso de disolventes orgánicos que destruyen la capa de ozono y son poco ecológicos, al tiempo que proporcionan un procedimiento más eficaz de separación, fraccionamiento y purificación de caucho y resinas a partir de materiales vegetales.

5 En la Descripción Detallada, más arriba, se han descrito diversas realizaciones la invención. Aunque estas descripciones describen directamente las realizaciones anteriores, se entiende que los expertos en la materia pueden idear modificaciones y/o variaciones de las realizaciones específicas mostradas y descritas en el presente documento. A menos que se indique específicamente, la intención del inventor es que las palabras y frases de la memoria descriptiva y las reivindicaciones tengan el significado ordinario y acostumbrado para los expertos en la materia a la que es aplicable.

10 Se ha presentado la descripción anterior de una realización preferida y el mejor modo de llevar a cabo la invención conocida por el solicitante en el momento de presentar la solicitud y esta tiene por objeto su ilustración y descripción. No se pretende que sea exhaustiva o limite la invención a la forma precisa desvelada y son posibles numerosas modificaciones y variaciones en vista de las enseñanzas anteriores. La realización se ha seleccionado y descrito con el fin de explicar mejor los principios de la invención y su aplicación práctica, y para permitir a otros expertos en la materia utilizar mejor la invención en diversas realizaciones y con diversas modificaciones según convenga al uso particular contemplado. Por tanto, está previsto que la invención no se limite a las realizaciones particulares desveladas para llevar a cabo esta invención, sino que la invención incluirá todas las realizaciones que entran dentro
15 del alcance de las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para retirar caucho a partir de un material vegetal de guayule seleccionado del grupo que consiste en hojas, corteza, tallos, sistemas radiculares y cepellones, que comprende:
- 5 poner en contacto el material vegetal de guayule con un disolvente gaseoso comprimido, estando la temperatura y la presión del disolvente en condiciones supercríticas; mantenimiento de las condiciones supercríticas durante un periodo suficiente, formando el caucho y el disolvente una solución supercrítica; y extracción del caucho mediante percolación de la solución supercrítica a través de un lecho del material vegetal de guayule.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el disolvente es dióxido de carbono.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la presión está entre 34,48 MPa y 68,96 MPa (5.000 y 10.000 psi).
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la temperatura está entre 60 y 100 grados centígrados.
- 15 5. El procedimiento de la reivindicación 1, que incluye además poner en contacto el material vegetal con un co-disolvente, en el que el co-disolvente es un co-disolvente polar o un co-disolvente no polar.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el disolvente es dióxido de carbono, y la etapa de puesta en contacto con el dióxido de carbono y la etapa de puesta en contacto con el co-disolvente se llevan a cabo de forma secuencial, en orden inverso o aproximadamente al mismo tiempo.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, que incluye además extraer una resina del material vegetal de guayule.
- 20 8. El procedimiento de la reivindicación 7, que comprende además el fraccionamiento del caucho y la resina en una fracción de caucho y una fracción de resina.
9. El procedimiento de la reivindicación 7 para la retirar el caucho y la resina del guayule, que comprende:
- 25 poner en contacto el guayule con dióxido de carbono en un recipiente de extracción, en donde la temperatura en el recipiente de extracción está entre 60 y 100 grados centígrados y la presión en el recipiente de extracción está entre 34,48 MPa y 68,96 MPa (5.000 y 10.000 psi); además poner en contacto el guayule con un disolvente en el recipiente de extracción, en el que el contacto con el disolvente se produce aproximadamente al mismo tiempo que el contacto con el dióxido de carbono; y extraer el caucho y la resina mediante percolación de la solución supercrítica a través de un lecho del material vegetal.
- 30 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el disolvente es un disolvente no polar, que opcionalmente comprende además un segundo disolvente, en el que el segundo disolvente es un disolvente polar, o el disolvente es un disolvente polar.
11. El procedimiento de la reivindicación 9, que incluye además el fraccionamiento del caucho y la resina en una fracción de caucho y una fracción de resina.
- 35 12. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que la relación de co-disolvente es entre 3 y 10 veces un peso predeterminado de la alimentación.