

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 863 227**

51 Int. Cl.:

C08C 1/02 (2006.01)

C08C 1/06 (2006.01)

C08C 1/075 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2016** **PCT/IB2016/057556**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017** **WO17103769**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2016** **E 16831521 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2021** **EP 3390460**

54 Título: **Proceso de extracción de látex, resina y caucho de plantas de guayule**

30 Prioridad:

14.12.2015 IT UB20159400

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

11.10.2021

73 Titular/es:

VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT

72 Inventor/es:

QUERCI, CECILIA;
DEL SEPPIA, ALESSANDRO;
OLIOSI, MIRKO y
PRANDO, TOMMASO

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 863 227 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

Proceso de extracción de látex, resina y caucho de plantas de guayule

La presente invención se refiere al sector industrial de extracción y procesamiento de caucho natural, y otros componentes, de material vegetal.

5 En particular, la invención se refiere a un proceso de extracción de látex, resina y caucho de plantas de guayule, que incluye cosecha, preservación, tratamiento mecánico y químico de las partes de la planta, es aplicable tanto en el laboratorio como a escala industrial y se caracteriza por rendimientos significativamente altos y alta calidad de los productos extraídos. El Guayule (*Parthenium argentatum*) es un arbusto perenne originario de las regiones semidesérticas del suroeste de EE.UU. (en particular de Texas) y el norte de México. Esta planta acumula caucho natural, compuesto predominantemente por el elastómero cis-1,4-poliisopreno, en forma de látex (una suspensión lechosa o dispersión en agua), sobre todo en la corteza de las ramas y el tallo. El contenido de caucho natural puede depender de varios factores relacionados con el medio ambiente, el cultivo y la preservación y supone entre el 5 y el 20 % del peso total de la planta seca.

15 Extraer caucho natural de la planta de guayule, así como otras plantas pertenecientes a los géneros de las Asteráceas, Euforbiáceas, Campanuláceas, Labiadas y Moráceas tales como, por ejemplo, *Euphorbia lathyris*, *Parthenium incanum*, *Chrysothamnus nauseosus*, *Pedilanthus macrocarpus*, *Cryptostegia grandiflora*, *Asclepias syriaca*, *Asclepias speciosa*, *Asclepias subulata*, *Solidago altissima*, *Solidago graminifolia*, *Solidago rigida*, *Sonchus arvensis*, *Silphium spp.*, *Cacalia atriplicifolia*, *Taraxacum kok-saghyz*, *Pycnanthemum incanum*, *Teucrium canadense* o *Campanula americana* (con el fin de brevedad denotadas "tipo guayule"), es una alternativa importante a la extracción de caucho natural de *Hevea brasiliensis*, en particular a la luz de la mayor resistencia de estas especies a los patógenos que atacan a *Hevea*, los menores costes de importación de la materia prima de origen vegetal y debido al menor contenido de caucho extraído de estas plantas, en comparación con el caucho derivado de *Hevea*, de numerosos contaminantes proteicos responsables de las alergias al látex de tipo I (o mediadas por IgE).

20 Por estas razones, en los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios sobre el desarrollo de métodos y técnicas para extraer el caucho natural de plantas distintas de *Hevea* tales como, por ejemplo, guayule o plantas tipo guayule.

Es importante señalar que, mientras que el caucho natural de *Hevea brasiliensis* puede obtenerse sencillamente recogiendo el látex presente en los conductos laticíferos a lo largo de la corteza haciendo cortes a través de la corteza hasta dichos conductos, el caucho de la planta de guayule natural se acumula dentro de las células de la planta (tallo, 30 hojas y raíces) y puede obtenerse triturando el material vegetal y recolectando los componentes celulares usando métodos físicos y/o químicos.

Los procesos de la técnica anterior implican extraer caucho de las plantas de guayule triturando las plantas y extrayendo el propio caucho con agua o con disolventes orgánicos.

35 La solicitud internacional WO 2014/047176, por ejemplo, describe un método para extraer caucho de guayule que implica un tratamiento de "post-cosecha" (o "pre-extracción") que incluye el secado parcial del material vegetal. De hecho el documento WO 2014/047176 demuestra que cuando el caucho de guayule se extrae de material vegetal que tiene contenidos de humedad residual por debajo de valores específicos, se caracteriza por un peso molecular significativamente más bajo y, en consecuencia, es de menor calidad. Adicionalmente, la eficiencia de extracción también disminuye a medida que cae el contenido de humedad residual. La extracción descrita en la solicitud 40 mencionada anteriormente se realiza con mezclas de disolventes orgánicos no polares y polares (por ejemplo pentano/acetona).

De hecho, desde el punto de vista de recuperar únicamente el caucho, la mayoría de los procesos descritos en la técnica anterior proporcionan la extracción de todos los componentes principales obtenibles de la planta de guayule en una sola etapa.

45 Sin embargo, con el fin de cumplir con las normativas de calidad (por ejemplo, las normativas establecidos por ASTM International), el caucho natural debe ser sustancialmente puro, es decir, deben haber sido retirados otros compuestos que son extraíbles del material vegetal y otros contaminantes: por esta razón, se han desarrollado métodos que incluyen etapas para eliminar los compuestos mencionados anteriormente que son extraíbles de la planta de guayule, en particular la resina.

50 La solicitud de patente internacional WO 2013/134430 describe un proceso para extraer el caucho natural de plantas que no son *Hevea* que implica cosechar las plantas de guayule, quitar la mayor parte del follaje y secar parcialmente el material vegetal.

Después de triturar y moler, el material vegetal se suspende en presencia de un disolvente orgánico polar (por ejemplo, acetona) y un disolvente orgánico apolar (por ejemplo, hexano). Una vez separado el bagazo, se obtiene una suspensión, o miscela, que contiene caucho y resina. Se añade más disolvente orgánico polar a esta miscela para hacer que el caucho se coagule en partículas que se separan por sedimentación. El documento WO 2013/134430 no describe la recuperación de la resina residual de la miscela de la que se aisló el caucho de alto peso molecular, ya que se centra principalmente en retirar los contaminantes de la suspensión que contiene el caucho.

La patente US 4.681.929 describe un proceso para preparar caucho de guayule, realizado en una sola etapa, en el cual el material vegetal se somete a extracción con disolventes orgánicos polares (por ejemplo, metanol) y disolventes orgánicos no polares (por ejemplo, hexano), dando lugar a una miscela que contiene tanto caucho como resina. En un aspecto preferido de la invención, el proceso implica una primera extracción de la resina con disolvente orgánico polar y una segunda extracción del caucho usando un disolvente orgánico no polar. Un rasgo característico del proceso descrito en el documento US 4.681.929 es el uso de la propia miscela como un agente de extracción, añadido al disolvente nuevo en un porcentaje de hasta el 90 %, reduciendo en consecuencia la cantidad de disolvente necesaria para la extracción.

Adicionalmente, la solución que contiene resina y/o caucho se separa del bagazo exprimiendo en lugar de sedimentar o drenar por gravedad: de esta manera, los volúmenes de bagazo a enjuagar son particularmente pequeños, permitiendo de esta manera una reducción adicional en el uso de disolvente orgánico. En este caso también, sin embargo, la resina se considera un contaminante de caucho ha de retirarse y desecharse.

Durante algún tiempo, sin embargo, la resina de guayule, producida por la planta en cantidad comparable, si no mayor, que el caucho, ha encontrado usos en diversas aplicaciones, tales como, por ejemplo, la fabricación de adhesivos y la producción de paneles de madera resistentes al ataque de plagas. Por esta razón, algunos procesos descritos en la técnica anterior también dan importancia al aislamiento de este componente.

Por ejemplo, la patente US 4.435.337 describe un proceso para extraer caucho, resina, compuestos solubles en agua y bagazo basados en el proceso "histórico" de extracción del caucho de guayule, conocido como el "proceso de Saltillo" (descrito en el volumen "Guayule: An Alternative Source of Natural Rubber", 1977, National Academy of Sciences). El proceso descrito en el documento US 4.435.337 comprende una etapa preliminar de secar parcialmente el material vegetal, seguido de la extracción de la resina con acetona anhidra y una fase de recuperación del caucho, los compuestos hidrosolubles y el bagazo por flotación del material gomoso, llevándose a cabo dicha última fase de manera similar al antiguo proceso de Saltillo. Se indica en el documento US 4.435.337 que la eficiencia de extracción de resina es aún mayor, es menor el contenido de agua del disolvente de extracción; adicionalmente se observa que, inesperadamente, es más ventajoso para el fin de extraer la propia resina del material vegetal usar la miscela que contiene resina concentrada, en lugar de usar disolvente nuevo.

La solicitud de patente US2014/0288255 describe un proceso para separar caucho, resina y bagazo, que comprende una primera fase de homogeneización del material vegetal en presencia de un medio capaz de solubilizar la resina, que se separa posteriormente del bagazo; una segunda fase de homogeneización adicional del bagazo en presencia de un disolvente capaz de solubilizar el caucho, que se separa posteriormente del bagazo; una fase final de secado del caucho y el bagazo que puede incluir, por ejemplo, la evaporación del disolvente en evaporadores de película limpia y extrusión del caucho. El documento US2014/0288255 describe adicionalmente un proceso en el cual el material vegetal se homogeneiza en presencia de un "disolvente de molienda" capaz de solubilizar el caucho y la resina, que se separan entre sí en una etapa de purificación posterior usando un disolvente de fraccionamiento.

Nótese que el documento US2014/0288255, aunque pone énfasis en la importancia del momento correcto de la cosecha de la planta, por cobertura o poda, no proporciona ninguna enseñanza sobre la utilidad del estacionamiento opcional de las plantas una vez cosechadas. El proceso descrito en la patente europea EP 0 164 137 tampoco implica una fase de estacionamiento del material vegetal; por el contrario, el documento EP 0 164 137 enfatiza la importancia de procesar las plantas de guayule inmediatamente después de la cosecha. De acuerdo con el proceso del documento EP 0 164 137, la planta de guayule completa se somete a extracción por percolación en contragravedad con disolventes orgánicos (por ejemplo, hexano, o la miscela obtenida por la extracción anteriormente mencionada) capaces de solubilizar tanto la resina como el caucho. En una segunda fase, se añade un no disolvente para el caucho (por ejemplo, acetona) a la miscela obtenida de la extracción, provocando así que el caucho precipite. El caucho desresinado se recupera después en forma relativamente pura por lavado y reprecipitación seguido de filtración y/o centrifugación.

Como ya se ha señalado, el caucho de guayule se localiza en las células parenquimatosas de esta planta en forma de látex, que es un precursor del caucho natural en forma de suspensión.

Los procesos que implican la separación del látex de guayule se han descrito en la técnica anterior.

Por ejemplo, la patente US 7.923.039 describe un proceso que comprende cosechar las plantas de guayule en el

momento de máxima acumulación de látex en forma de suspensión, mediante cobertura y/o desmochado y troceado de dicha biomasa, que se mantiene en solución acuosa a un pH básico en presencia de aditivos, en molinos. Una vez se ha separado el bagazo por filtración, la suspensión acuosa resultante que contiene látex se somete a diversas etapas de separación/concentración con el fin de retirar el agua y cualquier contaminante. El documento US 7.923.039 no proporciona ninguna enseñanza sobre la extracción de resina y caucho residual del bagazo obtenido en el proceso allí descrito.

El solicitante ha identificado diversos inconvenientes en los procesos de la técnica anterior:

1. los procesos que implican la extracción de caucho y resina en una sola etapa no permiten la recuperación cuantitativa de la resina que, como se describe anteriormente, tiene un valor comercial intrínseco;
2. los procesos que implican la extracción anteriormente mencionada de caucho y resina en una sola etapa y la posterior separación de la resina, hacen posible la obtención de caucho pero requieren etapas de purificación adicionales para cumplir con las normativas de calidad exigidas por el mercado;
3. el bagazo obtenido después de la extracción en una sola etapa, ya sea mediante procesos que implican el uso de disolventes o mediante procesos que usan soluciones acuosas básicas, todavía puede contener cantidades sustanciales de caucho y resina y, por esta razón, puede considerarse inadecuado para su utilización distinta del combustible (por ejemplo, en la agricultura o en la alimentación animal).
4. ninguno de los procesos que implican la extracción con disolvente de caucho y resina implica la extracción del polímero en forma de látex, que es esencial para producir artículos fabricados no alergénicos mediante recubrimiento de película (por ejemplo, guantes de látex).

En consecuencia, el solicitante se propuso resolver el problema de encontrar un nuevo proceso para preparar todos los componentes de las plantas de guayule, es decir, látex, caucho, resina y bagazo, de tal manera que todos dichos componentes obtengan rendimientos de producto y características de calidad, que se mejoran con respecto a los procesos de la técnica anterior.

Es en consecuencia un objeto de la presente invención el de proporcionar un proceso para extraer el látex, la resina y el caucho de plantas de guayule que se caracteriza por medidas dirigidas a obtener el máximo rendimiento de extracción y que carece sustancialmente de los inconvenientes del estado de la técnica anteriormente citado.

Para los fines de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, a menos que se indique de otro modo, las definiciones de intervalos numéricos siempre incluyen los extremos.

Para los fines de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, a menos que se indique de otro modo, los porcentajes son en peso.

En la descripción de las realizaciones de la presente invención, el uso de las expresiones "que comprende" y "que contiene" indica que las opciones descritas, por ejemplo, que se refieren a las etapas de un método o de un proceso o los componentes de un producto o de un dispositivo, no son necesariamente exhaustivas. Es, sin embargo, importante señalar que la presente solicitud también proporciona aquellas realizaciones en las cuales, con respecto a las opciones descritas, por ejemplo, con respecto a las etapas de un método o un proceso o los componentes de un producto o de dispositivo, la expresión "que comprende" debe interpretarse como "que consiste esencialmente en" o "que consiste en", incluso si no se indica explícitamente.

En la presente descripción y las reivindicaciones adjuntas, por planta de guayule se entiende genéricamente tanto la especie *Parthenium argentatum* como las plantas de tipo guayule de las especies listadas anteriormente.

Para los fines de la presente invención, la expresión "material vegetal" significa cualquier forma (por ejemplo, la planta entera, partes de la planta incluyendo raíces, ramas y/o tallo, hojas, cualquier corteza, fragmentos de plantas obtenidos troceando, moliendo, etc., briquetas y gránulos obtenidos compactando los fragmentos de la planta) en los cuales se usa la planta de guayule para el fin de extraer, por métodos químicos y/o físicos, el caucho, la resina y otros componentes presentes en dicha planta.

El término "bagazo" significa la porción residual de material vegetal que deriva del proceso de extracción. El bagazo también puede incluir pequeñas cantidades de material no vegetal (por ejemplo, marga, arena, etc.) típicamente asociado a las raíces de las plantas y derivados del suelo en el que han crecido.

Para los fines de la presente invención, el término "miscela" significa una solución, suspensión o emulsión compuesta por látex, caucho y/o resina, agua y/o disolventes orgánicos en los cuales se realiza el proceso de extracción y que se obtiene tras la separación del bagazo.

Para los fines de la presente invención, "materia volátil" se refiere a compuestos distintos del caucho que pueden estar presentes en una muestra de caucho en estado sólido, pero que pasan a la fase de vapor y pueden separarse de

dicha muestra a temperaturas superiores o iguales a 100 °C.

La materia volátil presente en una muestra de caucho en estado sólido puede determinarse, por ejemplo, mediante la prueba de la norma ASTM D1278-91 (1977) que se conoce por un experto en la materia.

5 Los compuestos orgánicos volátiles o "VOC" (por ejemplo, el disolvente orgánico no polar presente en una muestra de caucho en estado sólido) y la concentración residual de los mismos se determinan adicionalmente mediante cromatografía de gases con un detector de ionización de llama usando una solución patrón de los VOC anteriormente citados de concentración conocida.

10 Las características y ventajas adicionales de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y con referencia a las figuras adjuntas que pretenden ilustrar las características generales del método, la estructura y/o los materiales usados en algunas realizaciones de la invención y para complementar la descripción escrita siguiente.

En particular, la Figura 1 es un diagrama de bloques completo de una realización del proceso de la presente invención, que comienza a partir de plantas enteras de guayule.

15 La Figura 2 es un diagrama de bloques que representa parte del proceso de acuerdo con una realización alternativa de la presente invención, en el cual la etapa de defoliación ("b") y la etapa de preservación ("c") están en orden inverso. Para garantizar una mayor claridad, la numeración de las etapas no se ha modificado. En dicha figura, las etapas "b" y "c" se denotan mediante recuadros en negrita.

20 La Figura 3 es un diagrama de bloques que representa parte del proceso de acuerdo con una realización alternativa de la presente invención, en el cual la etapa de inmersión ("d") y la etapa de molienda ("e") están en orden inverso. Para garantizar una mayor claridad, la numeración de las etapas no se ha modificado. En dicha figura, las etapas "d" y "e" se denotan mediante recuadros en negrita. La Figura 4 es un diagrama de bloques que representa parte del proceso de acuerdo con una realización alternativa de la presente invención en la cual la extracción con disolvente orgánico polar ("h") está precedida por una etapa adicional de molienda de bagazo. Para garantizar una mayor claridad, la numeración de las etapas no se ha modificado. En dicha figura, la etapa adicional se denota mediante un recuadro en negrita.

25 La Figura 5 muestra la distribución de los pesos moleculares (PM) del caucho natural obtenido con el proceso de acuerdo con la invención, determinado por análisis cromatográfico de permeación en gel (GPC), realizado convenientemente de acuerdo con el método de la norma ISO 11344:2004, IDT ("Rubber, raw, synthetic - Determination of the molecularmass distribution of solution polymers by gel permeation chromatography"), usando poliestireno como patrón. Dicho método se conoce por un experto en la materia. La curva de líneas finas se refiere al caucho extraído con disolvente orgánico no polar; la curva de líneas gruesas se refiere al caucho de látex extraído con una solución acuosa básica.

30 Es importante señalar que las figuras mencionadas anteriormente pretenden ilustrar las características generales del método, la estructura y/o materiales usados en algunas realizaciones de la invención y para complementar la descripción escrita siguiente.

Estas figuras, sin embargo, no están a escala y pueden no reflejar con precisión las características estructurales precisas o el rendimiento de una realización dada, y como tal no debe interpretarse como que define o limita un intervalo de valores o una propiedad de dicha realización. El uso de números de referencia similares o idénticos en las figuras pretende indicar la presencia de uno o más elementos o funciones similares o idénticos.

40 La presente invención se refiere a un proceso de extracción de látex, resina y caucho de plantas de guayule, que comprende en secuencia las etapas de:

- a. cosechar las plantas de guayule;
- b. defoliar dichas plantas;
- 45 c. ya sea antes o después de dicha etapa de defoliación "b", preservar las plantas de guayule o las plantas defoliadas en un ambiente a temperatura y humedad relativa controladas, durante un tiempo de entre 7 y 21 días, de tal manera que la humedad residual presente en la planta se mantenga en el intervalo del 30-45 %;
- d. sumergir dichas plantas defoliadas en una solución acuosa básica que comprende un sistema estabilizante;
- e. moler dichas plantas defoliadas, ya sea antes o después de sumergirse en dicha solución acuosa básica en la etapa "d", para obtener una suspensión acuosa de material vegetal que comprende fragmentos de plantas;
- 50 f. someter la suspensión acuosa obtenida en la etapa "e" a filtración/prensado para separar una primera miscela que comprende dicho látex de un primer bagazo;
- g. recuperar el látex concentrado de dicha primera miscela;
- h. dispersar dicho primer bagazo en un sistema disolvente polar, que comprende al menos un disolvente orgánico

polar y un sistema estabilizante, para obtener una suspensión;

i. someter la suspensión obtenida en la etapa "h" a filtración/prensado para separar una segunda miscela que comprende dicha resina de un segundo bagazo;

j. retirar el al menos un disolvente orgánico polar de dicha segunda miscela para obtener la resina concentrada;

k. retirar el al menos un disolvente orgánico polar del segundo bagazo obtenido en la etapa "i";

l. dispersar dicho segundo bagazo al que se ha quitado el disolvente obtenido en la etapa "k" en un sistema disolvente no polar, que comprende al menos un disolvente orgánico no polar y un sistema estabilizante, para obtener una suspensión;

m. someter dicha suspensión obtenida en la etapa "l" a filtración/prensado para separar una tercera miscela que comprende dicho caucho de un tercer bagazo;

n. retirar el al menos un disolvente orgánico no polar de dicha tercera miscela para obtener el caucho en estado sólido;

o. retirar el al menos un disolvente orgánico no polar del tercer bagazo obtenido en la etapa "m".

Las etapas del proceso anteriormente mencionado se llevan a cabo en secuencia de "a" a "o". Como se describe con mayor detalle a continuación, en algunas realizaciones de la invención, algunas de las etapas indicadas anteriormente pueden llevarse a cabo simultáneamente o en orden inverso a la lista mencionada anteriormente, sin modificar el principio general de la invención.

Se sabe que la acumulación de caucho en las diversas partes de las plantas de guayule depende de diversos factores, tales como la edad de la planta, la intensidad de la luz ambiental, la disponibilidad de agua, la temperatura o la estación. Por ejemplo, en los lugares de donde se origina la planta de guayule, acumula caucho en los meses de invierno, mientras que durante el verano favorece la producción de resina (S. Macrae, M.G. Gilliland, J. Van Staden en "Rubber production in guayule: determination of rubber producing potential" (1986) Plant Physiol., vol. 81, págs. 1027-1032).

De acuerdo con la invención, las plantas de guayule se cosechan preferentemente al reanudarse el período vegetativo de dichas plantas. Este período generalmente abarca primavera y principios de verano. En una realización preferida de la presente invención, las plantas de guayule enteras se cosechan en el campo haciendo un corte en el cuello del tallo (si se pretende que vuelvan a crecer por brotes), o se arrancan de raíz (si la planta no es arbustiva o no se desea que vuelva a crecer) (figura 1, recuadro 10).

En la fase de cosecha, las plantas pueden cosecharse manualmente o con maquinaria de recolección, preferentemente en un tamaño de más de o igual a 8 cm y menos de o igual a 20 cm para facilitar las posteriores funciones de almacenamiento y preservación.

En un aspecto preferido de la invención, el tamaño puede estar entre 8 y 15 cm y aún más preferentemente entre 10 y 12 cm.

Para los fines de la presente invención, en las etapas posteriores a la cosecha, y cuando no se especifique lo contrario, "planta" significa tanto la planta completa como los fragmentos de la planta del tamaño cosechado.

Una vez cosechadas, las plantas pueden estar parcial o completamente defoliadas (20).

La defoliación puede realizarse manual o mecánicamente usando defoliadores de cuchilla, de rodillos o neumáticos. En el último caso, las hojas se separan de los tallos por vibraciones y corrientes de aire que aprovechan la menor densidad de las hojas en comparación con las ramas.

Preferentemente, al menos el 50 % de las hojas se retira de las plantas durante la etapa "b" del proceso indicado anteriormente y más preferentemente al menos el 90 % de las hojas se retira de las plantas.

Las plantas defoliadas podrán someterse después a un tratamiento de preservación.

El solicitante ha descubierto inesperadamente que, al someter las plantas de guayule, una vez cosechadas y defoliadas, a un apropiado tratamiento de preservación y secado parcial, en un ambiente a temperatura y humedad relativa controladas (30), es posible extraer altos rendimientos tanto de látex como de caucho en los cuales el elastómero se caracteriza por una masa molecular promedio en peso alta.

Sin desear quedar ligado a ninguna teoría en particular, el metabolismo de la planta puede continuar durante un corto período incluso después del corte y, en condiciones particulares de temperatura y humedad, se observa que la masa molecular promedio en peso del elastómero presente en la planta continúa aumentando, incluso aumentando hasta tres veces en relación con el valor de partida. Adicionalmente, el caucho extraído después de la etapa de preservación de acuerdo con la invención exhibe un índice de polidispersidad reducido y una distribución de las masas moleculares promedio en peso de dicho elastómero dentro de un intervalo muy estrecho, una característica que contribuye a definir la calidad global del polímero natural.

Como se sabe, el índice de polidispersidad, o simplemente "dispersidad", está representado por la relación entre la masa molecular promedio en peso y la masa molecular promedio en número (Recomendación IUPAC "Dispersity in polymer science" (2009), Pure Appl. Chem. vol. 81, págs. 351-353).

Para los fines de la presente invención, un ambiente a temperatura y humedad relativa controladas significa un lugar en el cual la temperatura y la humedad relativa del aire se controlan y se modifican basándose en requisitos específicos. La humedad relativa (HR) está representada por la relación en porcentaje entre la cantidad de vapor presente en un volumen de aire y la cantidad máxima que puede contener dicho volumen de aire (es decir, en saturación) en las mismas condiciones de temperatura y presión. La humedad residual, por otro lado, significa el porcentaje de contenido de agua presente en una muestra de material. Esto se calcula restando de 100 el contenido de sustancia seca determinado pesando la muestra después de secarla a presión constante y a una temperatura de 90 °C durante al menos 24 horas.

En un aspecto preferido de la invención, la etapa "c" del proceso anteriormente mencionado puede llevarse a cabo en un entorno en el que la temperatura se mantenga constantemente entre 15 y 40 °C.

En un aspecto preferido adicional, dicha etapa "c" puede llevarse a cabo en un entorno en el cual la temperatura se mantenga entre 20 y 30 °C.

En un aspecto preferido de la invención, la etapa "c" del proceso de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en un entorno en el cual la humedad relativa se mantenga constantemente entre el 80 % y el 95 %.

En un aspecto preferido adicional, dicha etapa "c" puede llevarse a cabo en un entorno en el cual la humedad relativa se mantenga entre el 80 % y el 90 %.

En un aspecto preferido de la invención, la etapa "c" del proceso anteriormente indicado puede llevarse a cabo durante un tiempo de entre 10 y 15 días. Está dentro de las capacidades de una persona experta relevante determinar, basándose en el contenido de humedad de las plantas que se acaban de cortar y de las condiciones de humedad relativa y temperatura del medio en el cual se conservan las plantas, la duración de la etapa "c" dentro del alcance del intervalo preferido, de tal manera que la humedad residual de dichas plantas siempre permanezca dentro del intervalo del 30 %-45 %.

En un aspecto preferido, la humedad residual de las plantas cortadas puede estar entre el 35 % y el 40 % al completar la etapa "c" del proceso anteriormente indicado.

En una realización de la invención, mostrada en la figura 2, la etapa de preservación "c" puede preceder a la etapa de defoliación "b". En este caso, las plantas de guayule no defoliadas pueden preservarse.

En una realización de la invención, en la etapa "d", las plantas defoliadas pueden sumergirse en una solución acuosa básica que comprende un sistema estabilizante (40). La relación del volumen de la solución acuosa básica usada al peso del material vegetal puede estar preferentemente entre 1 y 10 y más preferentemente entre 2 y 5.

El pH de la solución acuosa usada en la etapa "d" de dicho proceso debe ser suficientemente alto para hacer que dicha solución sea básica sin ser cáustica y puede ser preferentemente mayor de o igual a 7,5 y menos de o igual a 12.

En un aspecto preferido, la solución acuosa básica puede comprender una base seleccionada de KOH, NaOH, NH₄OH o NaHCO₃ o mezclas de los mismos, en una concentración final de entre el 0,1 % y el 0,5 % en peso.

La solución acuosa básica comprende preferentemente el 0,15 % en peso de KOH.

El sistema estabilizante presente en la solución acuosa básica puede comprender al menos un antioxidante. Los antioxidantes que pueden usarse ventajosamente son derivados de hidroquinona, compuestos derivados de fenol sustituido con grupos estéricamente voluminosos o p-fenilen-diaminas con grupos amino estéricamente impedidos o mezclas de los mismos.

En un aspecto preferido, la solución acuosa básica puede comprender un antioxidante seleccionado de mezclas acuosas de 2,5-di[*terc*-amyl]hidroquinona (número CAS 79-74-3) y sal sódica del ácido alquilnaftalensulfónico polimerizado (números CAS 9084-06-4/36290-04-7), mezclas acuosas con productos de reacción de p-cresol, dicitopentadieno e isobutileno (número CAS 68610-51-5) con o sin sal sódica del ácido alquilnaftalensulfónico polimerizado (números CAS 9084-06-4/36290-04-7), 4-[[4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazin-2-il]-amino]-2,6-di-*terc*-butilfenol (número CAS 991-84-4), N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (número CAS 793-24-8), o mezclas de N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (número CAS 793-24-8) y N-1,4-dimetilpentil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (número CAS 3081-01-4) o mezclas de los mismos. La solución acuosa básica comprende preferentemente el antioxidante

compuesto por el producto de reacción de p-cresol, dicitopentadieno e isobutileno.

Las plantas (o partes de plantas) sumergidas en la solución acuosa básica anteriormente mencionada que comprende el sistema estabilizante se someten a molienda **(50)** en la siguiente etapa "e". La molienda puede realizarse con cualquier método y aparato apropiado para este fin. Por ejemplo, pueden usarse una o más trituradoras tales como astilladoras, trituradoras, granuladores, molinos de cuchillas, molinos de martillos, molinos de rodillos lisos u ondulados, molinos de piedra o molinos de bolas. La etapa de molienda "e" puede realizarse preferentemente usando uno o más molinos de martillos. En un aspecto preferido, los fragmentos de material vegetal obtenidos mediante la etapa de molienda "e" pueden tener un tamaño promedio de entre 0,5 y 7,5 mm. En un aspecto preferido adicional, dichos fragmentos tienen un tamaño promedio de entre 1 y 2 mm.

En una realización alternativa de la invención representada en la figura 3, la etapa de molienda "e" **(50)** puede realizarse antes de la etapa "d" de inmersión en la solución acuosa básica anteriormente mencionada que comprende dicho sistema estabilizante. En este caso, las plantas pueden sumergirse en dicha solución acuosa básica directamente en el aparato de molienda **(50)**, o en un recipiente separado posterior a dicha etapa. De acuerdo con dicha realización alternativa, el material vegetal obtenido de la etapa de molienda "en seco" "e" puede mantenerse, en la siguiente etapa "d", en contacto con la solución acuosa básica, con o sin agitación, durante un tiempo de entre 0,1 y 5 horas a una temperatura de entre 15 °C y 40 °C. En un aspecto preferido, la etapa "d" puede llevarse a cabo durante un tiempo de entre 0,5 y 2,5 horas. La temperatura en un aspecto preferido puede estar entre 20 °C y 35 °C.

Tanto en el caso en el que se procede a moler antes de la adición de la solución acuosa básica como en el caso en que se procede a moler en plantas ya sumergidas en dicha solución acuosa básica, la suspensión de material vegetal obtenido después de la molienda se somete en la etapa "f" a filtración y prensado **(60)** para separar una suspensión que comprende el látex de guayule ("primera miscela") y una porción sólida definida como primer bagazo.

La etapa de filtración/prensado "f" del proceso de acuerdo con la invención puede realizarse con filtros de prensa, filtros de vacío, prensas de tornillo, prensas rotativas, prensas de barrena, prensas de membrana o con cualquier otro sistema mecánico capaz de separar una fase líquida de una fase sólida.

La primera miscela obtenida al completar la etapa "f" puede someterse posteriormente a un tratamiento adicional para recuperar el látex concentrado (etapa "g", **70**). El tratamiento mencionado anteriormente puede tener numerosos fines: además de separar finas partículas sólidas de material vegetal que se hayan escapado de la filtración/prensado, dicho tratamiento puede tener el fin de eliminar el exceso de agua y retirar otras impurezas presentes en la miscela. Las partículas sólidas finas de material vegetal pueden separarse de la primera miscela usando decantadores centrífugos para la separación sólido-líquido, decantadores centrífugos trifásicos (que también permiten la preconcentración del látex presente en la miscela), o cualquier otro sistema mecánico capaz de promover la sedimentación y separación de partículas sólidas finas en una fase líquida.

El exceso de agua puede eliminarse usando una centrífuga de disco continuo adaptada opcionalmente que, aprovechando la diferencia de densidad entre el látex y la solución acuosa, hace posible retirar parte de la solución acuosa básica del látex. Alternativamente, puede obtenerse un látex concentrado usando otros sistemas mecánicos para separar dos fases líquidas de diferente densidad, tales como, por ejemplo, decantadores, separadores florentinos, etc. Finalmente, pueden retirarse otras impurezas (por ejemplo, alérgenos potenciales) en la etapa "g" sometiendo el látex a varios ciclos de dilución y reconcentración, usando los mismos dispositivos descritos anteriormente para retirar el exceso de agua. El látex puede diluirse usando una solución acuosa de una base seleccionada de KOH, NaOH, NH₄OH o NaHCO₃, en una concentración de entre el 0,01 % y el 0,5 % en peso, que comprende al menos un tensioactivo de tipo sulfónico en una concentración de entre el 0,1 % y el 0,5 % en peso. La solución acuosa mencionada anteriormente puede comprender un antioxidante como se ha descrito anteriormente.

Preferentemente, el látex puede diluirse usando una solución acuosa que comprende el 0,05 % en peso de KOH y el tensioactivo disulfonato de óxido de hexadecil difenilo sódico.

El látex obtenido mediante el proceso de la presente invención puede usarse para producir artículos fabricados no alérgicos mediante recubrimiento de película (por ejemplo, guantes de látex) o componentes para aplicaciones biomédicas específicas (por ejemplo, catéteres, prótesis especiales, como se describe, por ejemplo, en los documentos US 8.431.667 y WO 2009/078883) que se caracterizan por un bajo riesgo de desencadenar reacciones alérgicas en los usuarios.

Para los fines descritos anteriormente, el látex de la planta de guayule puede someterse a un proceso de coagulación, por ejemplo añadiendo ácidos orgánicos y/o inorgánicos y/o agentes floculantes, haciendo posible obtener caucho caracterizado por una masa molecular promedio en peso de entre $1 \cdot 10^6$ y $2 \cdot 10^6$ g/mol.

El primer bagazo separado por la etapa de filtración/prensado se somete a una primera extracción en la etapa "h", dispersándose en un sistema de disolvente polar **(80)** que comprende al menos un disolvente orgánico polar y un

sistema estabilizante. En esta etapa, la resina se extrae mediante el sistema de disolvente polar.

En una realización alternativa de la invención, la etapa de extracción "h" puede ir precedida de una etapa de molienda adicional del primer bagazo. Dicha realización está representada en la figura 3 (65). El fin de esta operación adicional es triturar y desfibrar aún más las partículas del primer bagazo con el objeto de facilitar la posterior extracción con el sistema de disolvente polar.

La etapa de molienda adicional anteriormente mencionada (65) puede llevarse a cabo como ya se describió anteriormente con referencia a la etapa "e". Pueden usarse trituradoras tales como astilladoras, trituradoras, granuladores, molinos de cuchillas, molinos de martillos, molinos de rodillos lisos u ondulados, molinos de piedra o molinos de bolas para este fin.

Dicha etapa de molienda adicional se lleva a cabo preferentemente con molinos de rodillos ondulados y/o con molinos de rodillos lisos.

Tanto en el caso en el que el primer bagazo se someta directamente a extracción con dicho sistema de disolvente polar como en el que se someta a una etapa adicional de molienda y posteriormente a la etapa de extracción con un sistema de disolvente polar, el volumen a usar de dicho sistema de disolvente polar se calcula basándose en el peso de dicho primer bagazo. En un aspecto preferido, la relación entre el volumen del sistema de disolvente polar y el peso del primer bagazo puede estar entre 1 y 7 y más preferentemente puede estar entre 2 y 5.

El sistema de disolvente polar usado en la etapa de extracción "h" puede comprender preferentemente al menos un disolvente orgánico polar, seleccionado de un alcohol que tiene de 1 a 8 átomos de carbono (por ejemplo, etanol o isopropanol), éteres o ésteres que tienen de 2 a 8 átomos de carbono (por ejemplo, acetato de etilo), éteres cíclicos que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, cetonas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono (por ejemplo, acetona o metiletilcetona) o mezclas de los mismos.

En un aspecto preferido, el disolvente orgánico polar puede seleccionarse de etanol y acetona.

En un aspecto preferido, dicho disolvente orgánico polar es etanol.

El sistema estabilizante presente en el sistema de disolvente polar puede comprender al menos un antioxidante. Los antioxidantes que pueden usarse ventajosamente son derivados de hidroquinona, compuestos derivados de fenol sustituido con grupos estéricamente voluminosos o p-fenilen-diaminas con grupos amino estéricamente impedidos o mezclas de los mismos. En un aspecto preferido, el sistema de disolvente polar puede comprender un antioxidante seleccionado de mezclas acuosas que comprenden 2,5-di[*terc*-amilo]hidroquinona (número CAS 79-74-3) y sal sódica del ácido alquilnaftalensulfónico polimerizado (números CAS 9084-06-4/36290-04-7), mezclas acuosas con productos de reacción de p-cresol, dicitropentadieno e isobutileno (número CAS 68610-51-5) y sal sódica del ácido alquilnaftalensulfónico polimerizado (números CAS 9084-06-4/36290-04-7), 4-[[4,6-bis(octiltilio)-1,3,5-triazin-2-il]-amino]-2,6-di-*terc*-butilfenol (número CAS 991-84-4), N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (número CAS 793-24-8), o mezclas de N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (número CAS 793-24-8) y N-1,4-dimetilpentil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (número CAS 3081-01-4) o mezclas de los mismos. El sistema de disolvente polar preferentemente comprende el antioxidante 4-[[4,6-bis (octiltilio)-1,3,5-triazin-2-il]-amino]-2,6-di-*terc*-butilfenol.

En un aspecto preferido, el sistema de disolvente polar puede ponerse en contacto con dicho primer bagazo en una o más etapas en contracorriente, con o sin agitación, durante un tiempo de entre 0,1 y 5 horas, a una temperatura de entre 25 °C y el punto de ebullición del disolvente orgánico polar usado.

En un aspecto preferido, dicha etapa "h" puede llevarse a cabo durante un tiempo de entre 0,5 y 2,5 horas.

En un aspecto preferido adicional, dicha etapa "h" puede llevarse a cabo a una temperatura de entre 35 °C y 50 °C.

En un aspecto preferido, el sistema de disolvente polar y el primer bagazo pueden ponerse en contacto entre sí durante un tiempo de entre 0,5 y 2,5 horas, a una temperatura de entre 35 y 50 °C.

Al completar la extracción, la suspensión de dicho primer bagazo en el sistema de disolvente polar se somete a filtración/prensado (etapa "i", 90) con el fin de separar entre sí una segunda miscela enriquecida en resina y un segundo bagazo.

La filtración/prensado puede realizarse como se describe anteriormente con respecto a la etapa "f".

En un aspecto preferido, la filtración/prensado anteriormente mencionada de la etapa "i" puede realizarse a una temperatura de entre 25 °C y 50 °C. De esta manera puede promoverse la separación de la segunda miscela

enriquecida con resina del segundo bagazo que todavía contiene caucho.

Es importante señalar que algo del caucho presente en el material vegetal (particularmente caucho de "bajo peso molecular", es decir, caracterizado por una masa molecular promedio en peso de menos de $2 \cdot 10^4$ g/mol) tiende a solubilizarse por el mismo sistema de disolvente polar usado para extraer la resina. En un aspecto preferido, la filtración/prensado de la etapa "i" del proceso de acuerdo con la invención puede realizarse a una temperatura de entre 25 °C y 35 °C. En tales condiciones, el caucho de bajo peso molecular extraído del disolvente polar tiende a precipitar y, por lo tanto, puede separarse mediante filtración junto con el segundo bagazo. Por lo tanto la miscela resultante solo contiene sustancialmente resina.

En un aspecto preferido, dicha filtración/prensado de la etapa "i" puede realizarse a una temperatura comprendida entre 35 °C y 50 °C. En tales condiciones, el caucho de bajo peso molecular tiende a permanecer en solución y por lo tanto la miscela obtenida después de la filtración/prensado, posiblemente comprendiendo dicho caucho de bajo peso molecular, puede o puede no, dependiendo del uso, someterse a una etapa de separación adicional de la resina del caucho de bajo peso molecular anteriormente mencionado.

La segunda miscela enriquecida con resina se trata convenientemente (etapa "j", **100**) de tal manera que se retire el disolvente orgánico polar, que puede reciclarse a la etapa de extracción "h" y recuperar la resina extraída de la planta en forma concentrada.

Dicho tratamiento puede realizarse por evaporación mediante calor indirecto y/o extracción por vapor directo y/o extracción por aire a presión atmosférica o al vacío.

Es importante enfatizar que, junto con la resina extraída de la planta en la etapa "h", la segunda miscela puede contener una cierta cantidad de agua que, en la etapa "j", debe separarse del disolvente orgánico polar por destilación, antes del reciclaje de dicho disolvente a la etapa de extracción "h".

La resina de guayule puede usarse en numerosos campos de aplicación, como se describe, por ejemplo, por F.S. Nakayama en "Guayule future development" (2005) Industrial Crops and Products, vol. 22, pág. 3-13.

La resina es rica en metabolitos secundarios que incluyen glicéridos de ácidos grasos, ceras y componentes de isopreno pertenecientes a la familia de los terpenos que son de interés potencial para la industria de los aceites esenciales y para la producción de feromonas de insectos que en algunos casos han exhibido propiedades de interés para el sector farmacológico y cosmético.

La fracción de resina adicionalmente puede usarse ventajosamente en el tratamiento de materiales de madera utilizados en la construcción para aumentar su resistencia a los agentes atmosféricos y al ataque de parásitos tales como, por ejemplo, por hongos y termitas.

El segundo bagazo obtenido de la etapa de filtración/prensado "i", del que se ha retirado la resina pero que todavía contiene caucho, se le retira el disolvente orgánico polar residual por evaporación mediante calor indirecto y/o extracción por vapor directo y/o extracción por aire a presión atmosférica o al vacío (etapa "k", **110**).

De esta manera, se evita la mezcla entre el sistema de disolvente polar y el sistema de disolvente apolar usado en la posterior fase de extracción de caucho.

El disolvente orgánico polar recuperado de la etapa de retirada "k" (**110**) se combina con el mismo disolvente recuperado de la etapa de retirada "j" (**100**) y se recicla a la etapa "h" (**80**), opcionalmente después de la destilación para retirar el contenido de agua residual.

El segundo bagazo, del que se ha retirado la resina y el disolvente orgánico polar, se somete después a una segunda etapa de extracción en la etapa "l", dispersándose en un sistema de disolvente no polar (**120**) que comprende al menos un disolvente orgánico no polar y un sistema estabilizante. En esta etapa, el caucho se extrae mediante el sistema de disolvente no polar.

El volumen de dicho sistema de disolvente no polar a usar se calcula basándose en el peso de dicho segundo bagazo. En un aspecto preferido, la relación entre el volumen del sistema de disolvente no polar y el peso del segundo bagazo puede estar entre 1,5 y 7 y está preferentemente entre 2 y 5.

El sistema de disolvente no polar usado en la etapa de extracción "l" puede comprender al menos un disolvente de hidrocarburo. Preferentemente, dicho al menos un disolvente puede seleccionarse de alcanos lineales o ramificados que tienen de 4 a 9 átomos de carbono (por ejemplo, pentano, hexano o heptano, cicloalcanos o alquil cicloalcanos que tienen de 5 a 10 átomos de carbono (por ejemplo, ciclopentano o ciclohexano), hidrocarburos aromáticos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono (por ejemplo, benceno, tolueno o xileno) o mezclas de los mismos.

En un aspecto preferido, el disolvente orgánico no polar es hexano.

En un aspecto preferido, el disolvente orgánico no polar es ciclohexano.

El sistema estabilizante presente en el sistema de disolvente no polar puede comprender al menos un antioxidante. Los antioxidantes que pueden usarse ventajosamente son derivados de hidroquinona, compuestos derivados de fenol sustituido con grupos estéricamente voluminosos o p-fenilendiaminas con grupos amino estéricamente impedidos o mezclas de los mismos. En un aspecto preferido, el sistema de disolvente no polar puede comprender un antioxidante seleccionado de mezclas acuosas que comprenden 2,5-di[*terc*-amil]hidroquinona (número CAS 79-74-3) y sal sódica del ácido alquilnaftalensulfónico polimerizado (números CAS 9084-06-4/36290-04-7), mezclas acuosas con productos de reacción de p-cresol, dicitropentadieno e isobutileno (número CAS 68610-51-5) y sal sódica del ácido alquilnaftalensulfónico polimerizado (números CAS 9084-06-4/36290-04-7), 4-[[4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazin-2-il]-amino]-2,6-di-*terc*-butilfenol (número CAS 991-84-4), N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (número CAS 793-24-8), o mezclas de N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (número CAS 793-24-8) y N-1,4-dimetilpentil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (número CAS 3081-01-4) o mezclas de los mismos. El sistema de disolvente polar preferentemente comprende el antioxidante 4-[[4,6-bis (octiltio)-1,3,5-triazin-2-il]-amino]-2,6-di-*terc*-butilfenol.

En un aspecto preferido, el sistema de disolvente no polar puede ponerse en contacto con el segundo bagazo en una o más etapas en contracorriente, con o sin agitación, durante un tiempo de entre 0,1 y 5 horas, a una temperatura de entre 25 °C y el punto de ebullición del disolvente orgánico no polar usado.

En un aspecto preferido, dicha etapa "I" puede llevarse a cabo durante un tiempo de entre 0,5 y 2,5 horas.

En un aspecto preferido adicional, dicha etapa "I" puede llevarse a cabo a una temperatura de entre 35 °C y 60 °C.

En un aspecto preferido, el sistema de disolvente no polar y el segundo bagazo se ponen en contacto entre sí durante un tiempo de entre 0,5 y 2,5 horas, a una temperatura de entre 35 °C y 60 °C.

Al completarse, la suspensión de bagazo en el sistema disolvente no polar se somete a filtración/prensado (etapa "m", **130**), para separar entre sí una tercera miscela enriquecida con caucho y un tercer bagazo del que se ha retirado casi toda la resina y el caucho natural.

La filtración/prensado puede realizarse como se describe anteriormente con respecto a la etapa "f".

En la posterior etapa "n", la tercera miscela que comprende caucho natural se pasa a la etapa de retirada del disolvente no polar (**140**) por extracción y/o evaporación para recuperar el caucho extraído de la planta.

En un aspecto preferido, la retirada anteriormente mencionada del disolvente orgánico no polar puede realizarse mediante extracción por vapor en presencia de un sistema dispersante.

Para este fin, la miscela que comprende caucho natural en solución puede suministrarse a un reactor de extracción o "extractor", que contiene agua e incluye un sistema dispersante, en el cual se transporta una corriente de vapor. Parte del vapor introducido en el sistema se condensa, proporcionando así el calor necesario para evaporar el disolvente: se obtiene de esta manera una suspensión de grumos de caucho natural en agua.

El sistema dispersante estabiliza la suspensión, de tal manera que promueva la procesabilidad (por ejemplo, haciéndola bombeable) y reduce la cohesión entre los grumos anteriormente mencionados.

En un aspecto preferido de la invención, el sistema dispersante puede comprender al menos una sal hidrosoluble de un metal seleccionado de Al, Ca y Mg, y al menos un tensioactivo hidrosoluble perteneciente a la familia de policarboxilato. En un aspecto preferido de la presente invención, dicho tensioactivo puede ser la sal sódica del copolímero de anhídrido maleico y 2,4,4-trimetil-1-penteno (CAS 37199-81-8). Dicho tensioactivo, que se caracteriza por una toxicidad extremadamente baja, se vende en forma líquida, miscible en agua con el nombre de Sopropo® T 36 (Rhône-Poulenc), Geroxon® T/36 (Rhodia) u Orotan® 731A ER (Rohm & Haas).

El sistema dispersante comprende preferentemente cloruro cálcico y Orotan® 731A ER.

La eficiencia con la que se retira el disolvente orgánico apolar mediante extracción por vapor en presencia de un sistema dispersante, como se describe anteriormente, es particularmente alta porque el proceso de retirada del disolvente del caucho avanza simultáneamente con la formación de los grumos anteriormente mencionados.

La suspensión resultante de grumos de caucho en agua puede someterse a la retirada de la fase líquida (por ejemplo mediante filtración y/o exprimiendo los grumos) y evaporación del agua.

El exprimido de los grumos y la evaporación final del agua residual pueden llevarse a cabo en dos extrusoras separadas. La primera extrusora comprime los grumos de caucho, permitiendo que el agua se escape en la fase líquida, mientras que la segunda extrusora permite la evaporación del agua porque, debido a la disipación de energía mecánica o aplicación de calor, opcionalmente en condiciones de vacío, la temperatura de la fase sólida aumenta, permitiendo así que el agua pase directamente a la forma de vapor en una zona de desgasificación apropiada.

5

Al finalizar el tratamiento anteriormente mencionado, es posible obtener un caucho con un contenido de materia volátil, principalmente agua, de menos del 0,75 % en peso, y preferentemente un contenido de materia volátil de entre el 0,75 % y el 0,5 %.

El contenido de materia volátil puede determinarse usando el método analítico de la norma ASTM D1278-91 (1977).

- 10 El contenido residual de disolventes orgánicos polares y no polares usados en el proceso de acuerdo con la presente invención dentro de los grumos es en general menos de 4000 ppm. En un aspecto preferido, el contenido residual de dichos disolventes orgánicos en dicho caucho puede ser menos de 4000 ppm y mayor de o igual a 50 ppm. Más preferentemente, el contenido de dichos disolventes orgánicos puede estar entre 2000 ppm y 75 ppm.

En un aspecto preferido adicional, el contenido de dichos disolventes orgánicos puede estar entre 1000 y 100 ppm.

- 15 El contenido residual de disolventes orgánicos puede determinarse mediante análisis cromatográfico de gases cualitativo/cuantitativo en una columna de sílice fundida, usando helio como gas portador y con un detector de ionización de llama (FID). Este análisis se realiza disolviendo una muestra de caucho, pesada con una precisión de 0,1 mg, en disulfuro de carbono que contiene una cantidad conocida de n-octano como patrón interno. 1 µl de la solución obtenida se inyecta en el cromatógrafo de gases. El instrumento se calibra inyectando 1 µl de una solución que contiene una cantidad conocida del disolvente orgánico en investigación (precisión de 0,01 mg) en disulfuro de carbono que contiene n-octano como patrón interno. La cantidad mínima detectable con el método descrito es 1 ppm.
- 20

Una ventaja adicional del tratamiento anteriormente mencionado es que, una vez se ha retirado el disolvente, el caucho conserva una excelente procesabilidad, por ejemplo en procesos que implican separación de tamices vibratorios, prensado, extrusión, etc.

- 25 El rendimiento de caucho extraído de plantas de guayule mediante la aplicación del proceso de acuerdo con la invención puede ser mayor de o igual al 80 % con respecto a la cantidad total de caucho presente en las plantas. La cantidad total de caucho anteriormente indicada se determina por espectroscopía de RMN¹³C, como se describe por M. Geppi, F. Ciardelli, C.A. Veracini, C. Forte, G. Cecchin y P. Ferrari en "Dynamics and morphology of polyolefinic elastomers by ¹³C and ¹H solid-state NMR" (1997), Polymer, vol. 38, pág. 5713-5723.

- 30 En un aspecto preferido, el rendimiento de extracción de caucho anteriormente citado puede estar entre el 80 y el 95 %.

El caucho resultante se caracteriza por una masa molecular promedio en peso de entre $1 \cdot 10^6$ y $2 \cdot 10^6$ g/mol.

El índice de polidispersidad del caucho natural de guayule obtenido con el proceso de acuerdo con la invención está comprendido preferentemente entre 2 y 5, más preferentemente comprendido entre 2,5 y 3,5.

- 35 La presente invención, por consiguiente, proporciona además el caucho de guayule obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención, caracterizado por una masa molecular promedio en peso de entre $1 \cdot 10^6$ y $2 \cdot 10^6$ g/mol, un contenido de materia volátil de menos del 0,75 % en peso y un contenido de disolvente orgánico residual de menos de 4000 ppm.

- 40 En un aspecto preferido, el contenido residual de dichos disolventes orgánicos en dicho caucho puede ser menos de 4000 ppm y mayor de o igual a 50 ppm. Más preferentemente, el contenido de dichos disolventes orgánicos puede estar entre 2000 ppm y 75 ppm.

En un aspecto preferido adicional, el contenido de dichos disolventes orgánicos puede estar entre 1000 y 100 ppm.

- 45 El caucho natural obtenido mediante el proceso de la presente invención puede procesarse para una diversidad de usos comerciales diferentes. Las propiedades del caucho de guayule natural lo hacen particularmente apropiado para producir artículos fabricados de caucho natural con propiedades físicas similares o superiores a las del caucho natural de *Hevea brasiliensis* y particularmente adecuado para aplicaciones en los sectores de artículos de puericultura, material deportivo y bienes de consumo para uso biomédico.

El tercer bagazo obtenido en la etapa "m", del cual se ha retirado la resina y el caucho y todavía contiene disolvente

orgánico no polar residual, se somete a la retirada de dicho disolvente (150) en la etapa "o" del proceso de acuerdo con la invención mediante calor indirecto y/o extracción por vapor directo y/o extracción por aire a presión atmosférica o al vacío. El bagazo recolectado al completarse el proceso puede someterse a procesos de hidrólisis y fermentación que permitan obtener un producto de uso en alimentación animal. Es obvio que tal uso está sujeto a la retirada del bagazo del caucho y la resina que estaban presentes originalmente.

En otros casos, el bagazo puede reutilizarse en procesos secundarios para obtener, por ejemplo, bioadhesivos o bioplaguicidas y, como fuente de azúcares de segunda generación, posteriormente se convierte por fermentación en biocombustibles y/o bioetanol.

El material leñoso derivado del bagazo puede procesarse además para obtener material de construcción, sedimentos y briquetas de combustible o usarse en la agricultura como abono o fertilizante.

El disolvente orgánico apolar recuperado de la etapa de retirada "o" (150) se combina con el mismo disolvente recuperado de la etapa de retirada "n" (140) y se recicla a la etapa de extracción "l" (120).

A continuación se proporcionan algunos ejemplos no limitantes con el fin de llevar a cabo e ilustrar mejor la presente invención.

No obstante, se entenderá que el proceso descrito e ilustrado aquí puede modificarse y variarse más sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas. **Ejemplo 1 (Prueba de extracción de látex de plantas de guayule usando el proceso de acuerdo con la invención)**

Aproximadamente 20 plantas de guayule procedentes de campos experimentales gestionados por el solicitante en el sur de Italia se cortaron a una altura de aprox. 10 cm por encima del suelo para obtener aprox. 15 kg de biomasa.

Las plantas se defoliaron y se mantuvieron en palés en un ambiente cubierto y ventilado en el que se monitorizó constantemente la temperatura y la humedad relativa.

Después de 15 días de preservación en dicho ambiente, se sumergieron 200 g de plantas defoliadas (con una humedad residual del 41 %) en 0,5 l de una solución al 0,2 % en peso de KOH en agua que contenía 1 ml de Wingstay® L (producto de reacción de p-cresol, dicitopentadieno e isobutileno) como antioxidante y se trituraron con un molino de martillos hasta obtener fragmentos menores de 0,5 mm.

Se filtró la suspensión de material vegetal y se centrifugó la miscela resultante para separar el látex de las partículas sólidas finas y el exceso de agua.

La miscela que contenía el látex (400 ml) se trató con 10 ml de ácido sulfúrico al 20 % (vol./vol.) y se mantuvo a 70 °C durante una hora para coagular el látex contenido en la misma. De esta manera se obtuvieron 3,8 g de caucho, lo que equivale a un rendimiento de producto extraído del 50 % con respecto a la cantidad de caucho presente en la planta. Las cantidades totales de caucho y resina presentes en la planta defoliada se determinaron por espectroscopía de RMN ¹³C y FTIR de estado sólido.

El caucho obtenido del látex, analizado por cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como patrón, se caracteriza por una masa molecular promedio en peso de $1,6 \cdot 10^6$ g/mol. Basándose en el perfil de distribución del peso molecular, puede señalarse que el caucho obtenido se caracteriza por un intervalo extremadamente estrecho de pesos moleculares (mayor de o igual a $1 \cdot 10^6$ g/mol y menor de o igual a $2 \cdot 10^6$ g/mol) con un índice de polidispersidad de 3,1, lo que da testimonio de la alta calidad de dicho caucho (figura 5).

Ejemplo 2 (Prueba de extracción de resina de plantas de guayule usando el proceso de acuerdo con la invención)

El primer bagazo obtenido como se describe en el Ejemplo 1 (275 g, 60 % en H₂O) se transfirió a un matraz de vidrio de 2 l y se dispersó en 1000 ml de etanol puro (95 %) en el cual se disolvieron 5 mg de Irganox® 565 (4-[[4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazin-2-il]-amino]-2,6-di-*tert*-butilfenol) como antioxidante.

La suspensión resultante se mantuvo a 40 °C durante 1 hora con agitación constante (con agitador mecánico ajustado a 150 rpm) y después se sometió a filtración usando un filtro Gooch (porosidad 10-15 µm) para separar la miscela enriquecida con resina (permeado) del segundo bagazo que contiene el caucho. El bagazo mencionado anteriormente también se sometió a prensado en el dispositivo de filtración con el objeto de promover la recuperación de la fracción etanólica que contiene la resina.

Se obtuvieron 8,3 g de resina de la miscela que se había sometido a evaporación, lo que representa un rendimiento

de producto extraído del 94 % con respecto a la cantidad de resina presente en la planta. La cantidad total de resina presente en la planta defoliada y parcialmente seca se determinó mediante espectroscopía FTIR.

Ejemplo 3 (Prueba de extracción de caucho de plantas de guayule usando el proceso de acuerdo con la invención)

5 El segundo bagazo, obtenido como se describe en el Ejemplo 2 se sometió a retirada de etanol mediante extracción al vacío. Después se pesó (101 g) y se transfirió a un matraz de vidrio de 1 l, donde se dispersó en 500 ml de hexano puro (95 %) en que se disolvieron 0,2 g de Irganox® 565 (4-[[4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazin-2-ilo]-amino]-2,6-di-tercbutilfenol) como antioxidante.

10 La suspensión resultante se mantuvo a 55 °C durante 1 hora con agitación constante (con un agitador mecánico ajustado a 150 rpm) y después se sometió a filtración a través de una almohadilla de Celite (espesor 20 mm) para separar la miscela enriquecida con caucho (permeado) del tercer bagazo del que se han retirado la resina y el caucho. El bagazo mencionado anteriormente también se sometió a prensado en el dispositivo de filtración con el objeto de promover la recuperación de la fracción líquida que contiene el caucho en solución.

15 La miscela enriquecida con caucho se sometió después a evaporación del disolvente mediante extracción para recuperar el caucho.

El caucho resultante, 1,8 g, analizado por cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como patrón, se caracteriza por una masa molecular promedio en peso de $1,8 \cdot 10^6$ g/mol (figura 4). El caucho se caracteriza por un índice de polidispersidad de 2,9, lo que da testimonio de la alta calidad de dicho caucho.

Ejemplo comparativo 4 (Prueba de extracción de látex de plantas de guayule no de acuerdo con la invención)

20 Se usó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, pero, después de la defoliación, la planta se sometió inmediatamente a extracción de látex, es decir, sin preservar las plantas en un entorno con humedad y temperatura controladas. Se obtuvieron 4,1 g de caucho de 200 g de plantas, dando un rendimiento del 55 %.

El caucho obtenido del látex, analizado por cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como patrón, se caracteriza por una masa molecular promedio en peso de $0,8 \cdot 10^6$ g/mol.

25 **Ejemplo comparativo 5 (Prueba de extracción de látex de plantas de guayule no de acuerdo con la invención)**

Se usó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, pero, después de la defoliación, la planta se conservó en un ambiente sin ventilación durante 15 días, una vez completado el cual la humedad residual es del 65 %.

Se obtuvieron 1,1 g de caucho de 200 g de plantas, dando un rendimiento del 15 %.

30 El caucho obtenido del látex, analizado por cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como patrón, se caracteriza por una masa molecular promedio en peso de $0,8 \cdot 10^6$ g/mol.

Ejemplo comparativo 6 (Prueba de extracción de látex de plantas de guayule no de acuerdo con la invención)

Se usó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, con la diferencia de que la planta se cosechó usando una cosechadora que produjo un tamaño de menos de 2 cm, haciendo imposible la defoliación.

35 La planta se preservó en un entorno no ventilado, en el que no se monitorizó ni la temperatura ni la humedad relativa del ambiente, durante 15 días, una vez completado el cual la humedad residual fue del 60 %.

Se obtuvieron 0,7 g de caucho, dando un rendimiento del 9 %.

El caucho obtenido del látex, analizado por cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como patrón, se caracteriza por una masa molecular promedio en peso de $0,7 \cdot 10^6$ g/mol.

40 **Ejemplo 7 (Extracción de disolvente orgánico no polar de la goma de guayule por extracción en una corriente de vapor)**

Se colocaron 17 l de agua desmineralizada en un separador de 50 l equipado con un agitador mecánico de doble hélice con deflectores. A continuación, se puso en movimiento el agitador mecánico del separador a una velocidad de 396 rpm.

Se inició el suministro de vapor desde una línea de 2,54 centímetros (1 pulgada) y se añadieron 3,44 g de Orotan® 731 y 0,24 g de CaCl₂ en sucesión.

5 Después, usando una línea de 0,635 centímetros (¼ de pulgada), 500 g de una solución de caucho de guayule en ciclohexano que contiene un 8 % en peso de caucho de guayule con respecto al peso total de dicha solución, obtenido de acuerdo con el proceso de la presente invención, se suministraron a un caudal de 200 g/min.

El caudal de vapor se controló para mantener la temperatura del agua a 98 °C.

10 Los vapores producidos durante la mezcla, que comprende esencialmente vapor no condensado y vapores de ciclohexano, se descargaron a través de una válvula presente en la parte superior del separador y se pasaron a un condensador. La fase acuosa que comprende vapor condensado y ciclohexano condensado, que sale del condensador, se pasó a un decantador en el que se separaron una corriente de agua y una corriente de ciclohexano y se enviaron para su tratamiento adicional.

15 Una vez completado el suministro de la solución de caucho de guayule anteriormente mencionada en ciclohexano, se abrió una válvula en la parte inferior del separador y la solución de polímero que comprendía grumos de caucho de guayule y agua, que sale de la parte inferior del extractor, se pasó a un filtro, del cual se recuperó una corriente de agua, se envió para su eliminación y los grumos de caucho se enviaron para una etapa de secado posterior.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de extracción de látex, resina y caucho de plantas de guayule, que comprende, en secuencia, las etapas de:
 - a. cosechar las plantas de guayule;
 - b. defoliar dichas plantas;
 - c. ya sea antes o después de dicha etapa de defoliación "b", preservar las plantas de guayule o las plantas defoliadas en un ambiente a temperatura y humedad relativa controladas, durante un tiempo de entre 7 y 21 días, de tal manera que la humedad residual presente en la planta se mantenga en el intervalo del 30-45 %;
 - d. sumergir las plantas defoliadas en una solución acuosa básica que comprende un sistema estabilizante;
 - e. moler dichas plantas defoliadas, ya sea antes o después de sumergirse en dicha solución acuosa básica en la etapa "d", para obtener una suspensión acuosa de material vegetal que comprende fragmentos de plantas;
 - f. someter la suspensión acuosa obtenida en la etapa "e" a filtración/prensado para separar una primera miscela que comprende dicho látex de un primer bagazo;
 - g. recuperar el látex concentrado de dicha primera miscela;
 - h. dispersar dicho primer bagazo en un sistema disolvente polar, que comprende al menos un disolvente orgánico polar y un sistema estabilizante, para obtener una suspensión;
 - i. someter la suspensión obtenida en la etapa "h" a filtración/prensado para separar una segunda miscela que comprende dicha resina de un segundo bagazo;
 - j. retirar el al menos un disolvente orgánico polar de dicha segunda miscela para obtener la resina concentrada;
 - k. retirar el al menos un disolvente orgánico polar del segundo bagazo obtenido en la etapa "i";
 - l. dispersar dicho segundo bagazo al que se ha quitado el disolvente obtenido en la etapa "k" en un sistema disolvente no polar, que comprende al menos un disolvente orgánico no polar y un sistema estabilizante, para obtener una suspensión;
 - m. someter la suspensión obtenida en la etapa "l" a filtración/prensado para separar una tercera miscela que comprende dicho caucho de un tercer bagazo;
 - n. retirar el al menos un disolvente orgánico no polar de la tercera miscela para obtener el caucho en estado sólido;
 - o. retirar el al menos un disolvente orgánico no polar del tercer bagazo obtenido en la etapa "m".
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual las plantas de guayule se cosechan al reanudarse el período vegetativo de dichas plantas.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el cual las plantas se recolectan con un tamaño mayor de o igual a 8 cm y menor de o igual a 20 cm.
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la etapa "c" se lleva a cabo durante un tiempo de entre 10 y 15 días, en un ambiente en el cual la temperatura se mantiene constantemente entre 15 y 40 °C y/o en el cual la humedad relativa se mantiene constantemente entre el 80 % y el 95 %.
5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el pH de dicha solución acuosa básica es mayor de o igual a 7,5 y menor de o igual a 12.
6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual, en la etapa "d" de dicho proceso, la relación del volumen de dicha solución acuosa básica al peso del material vegetal varía entre 1 y 10 y preferentemente entre 2 y 5.
7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual dicha solución acuosa básica comprende una base seleccionada de KOH, NaOH, NH₄OH, NaHCO₃ o mezclas de los mismos, en una concentración final de entre el 0,1 % y el 0,5 % en peso.
8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual la etapa de molienda "e" se realiza usando uno o más molinos de martillos.
9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual los fragmentos de material vegetal obtenidos mediante la etapa de molienda "e" tienen un tamaño promedio de entre 0,5 y 7,5 mm.
10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual la etapa de extracción "h" está precedida por una etapa de molienda adicional del primer bagazo.
11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el cual dicha etapa de molienda adicional se lleva a cabo con molinos de rodillos ondulados y/o molinos de rodillos lisos.
12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual, en la etapa "h" de dicho proceso,

la relación del volumen del sistema de disolvente apolar al peso del primer bagazo está entre 1 y 7 y preferentemente entre 2 y 5.

5 13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el cual el sistema de disolvente polar usado en la etapa de extracción "h" comprende al menos un disolvente orgánico polar, seleccionado de un alcohol que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, éteres y ésteres que tienen de 2 a 8 átomos de carbono, éteres cíclicos que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, cetonas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono o mezclas de los mismos.

14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el cual dicho disolvente orgánico polar se selecciona de etanol y acetona.

10 15. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el cual dicho sistema de disolvente polar se pone en contacto con dicho primer bagazo en una o más etapas en contracorriente, con o sin agitación, durante un tiempo de entre 0,1 y 5 horas, a una temperatura de entre 25 °C y el punto de ebullición del disolvente orgánico polar usado.

16. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el cual dicha etapa de filtración/prensado "i" se realiza a una temperatura de entre 25 °C y 50 °C.

15 17. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el cual, en la etapa "i" de dicho proceso, la relación del volumen del sistema disolvente no polar al peso del segundo bagazo está entre 1,5 y 7, preferentemente entre 2 y 5.

20 18. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el cual el sistema de disolvente no polar usado en la etapa de extracción "i" comprende al menos un disolvente de hidrocarburo seleccionado de alcanos lineales o ramificados que tienen de 4 a 9 átomos de carbono, cicloalcanos o alquil cicloalcanos que tienen de 5 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos aromáticos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono o mezclas de los mismos.

19. Proceso de acuerdo con la reivindicación 18, en el cual dicho disolvente de hidrocarburo se selecciona de hexano y ciclohexano.

25 20. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el cual dicho sistema de disolvente no polar se pone en contacto con el segundo bagazo en una o más etapas en contracorriente, con o sin agitación, durante un tiempo de entre 0,1 y 5 horas, a una temperatura de entre 25 °C y el punto de ebullición del disolvente orgánico no polar usado.

30 21. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el cual el disolvente orgánico apolar se retira en la etapa "n" de la tercera miscela que comprende el caucho natural mediante extracción por vapor en presencia de un sistema dispersante.

22. Proceso de acuerdo con la reivindicación 21, en el cual dicho sistema dispersante comprende al menos una sal hidrosoluble de un metal seleccionado de Al, Ca y Mg, y al menos un tensioactivo hidrosoluble perteneciente a la familia de policarboxilato.

35 23. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el cual el rendimiento de caucho extraído de plantas de guayule es mayor de o igual al 80 % con respecto a la cantidad total de caucho presente en las plantas.

24. Caucho de guayule obtenido mediante el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, **caracterizado por** una masa molecular promedio en peso de entre $1 \cdot 10^6$ y $2 \cdot 10^6$ g/mol, un contenido de materia volátil, determinado por la prueba ASTM D1278-91, de menos del 0,75 % en peso y un contenido de disolvente orgánico residual, determinado por análisis cromatográfico de gases cualitativo/cuantitativo, de menos de 4000 ppm.

40 25. Caucho de guayule de acuerdo con la reivindicación 24, en el cual el contenido de dichos disolventes orgánicos, determinado por análisis cromatográfico de gases cualitativo/cuantitativo, es menor de 4000 ppm y mayor de o igual a 50 ppm.

26. Caucho de guayule de acuerdo con la reivindicación 24 o 25, en donde el índice de polidispersidad está comprendido entre 2 y 5 y preferentemente está comprendido entre 2,5 y 3,5.

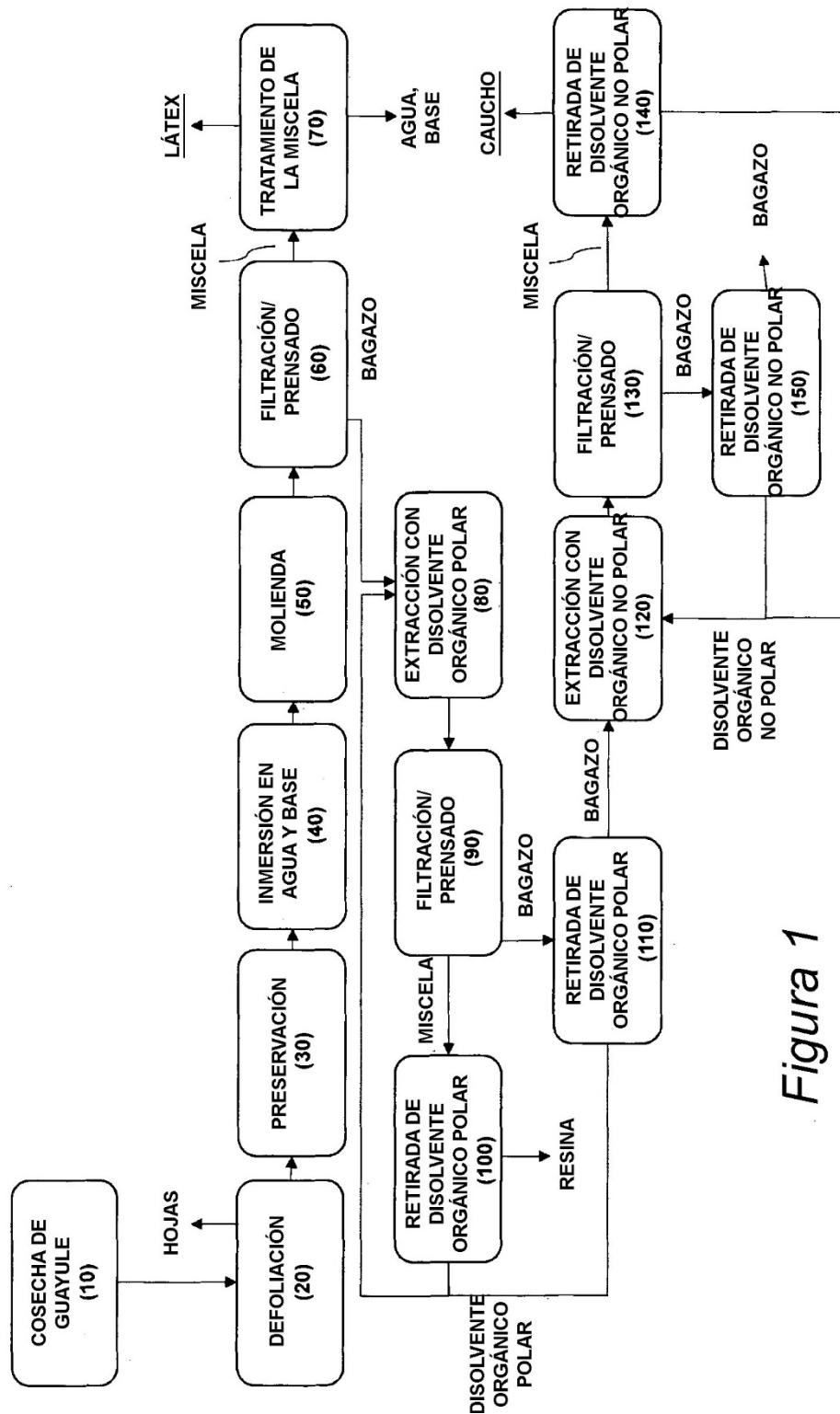


Figura 1

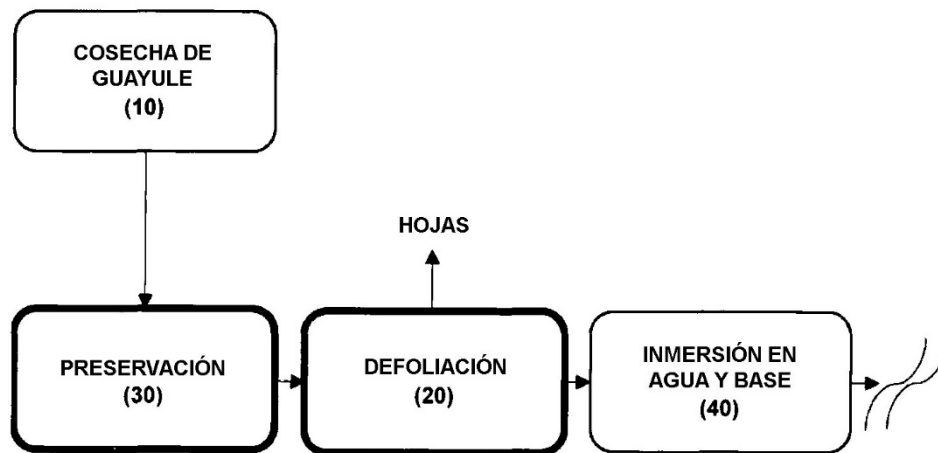


Figura 2

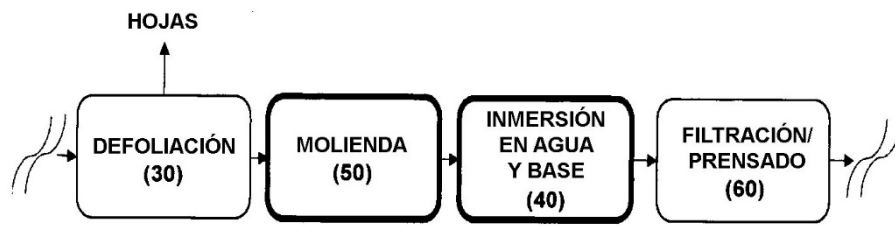


Figura 3

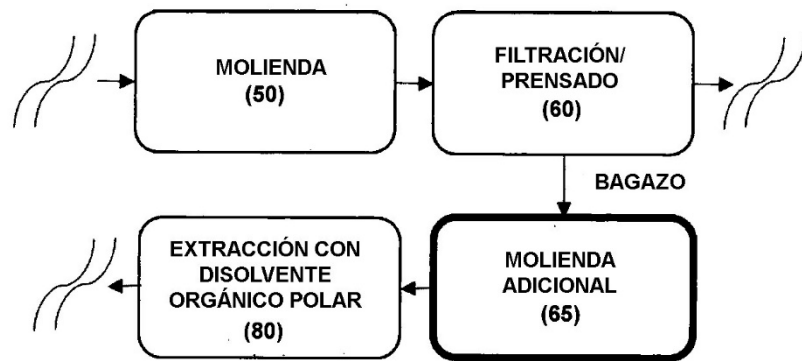


Figura 4

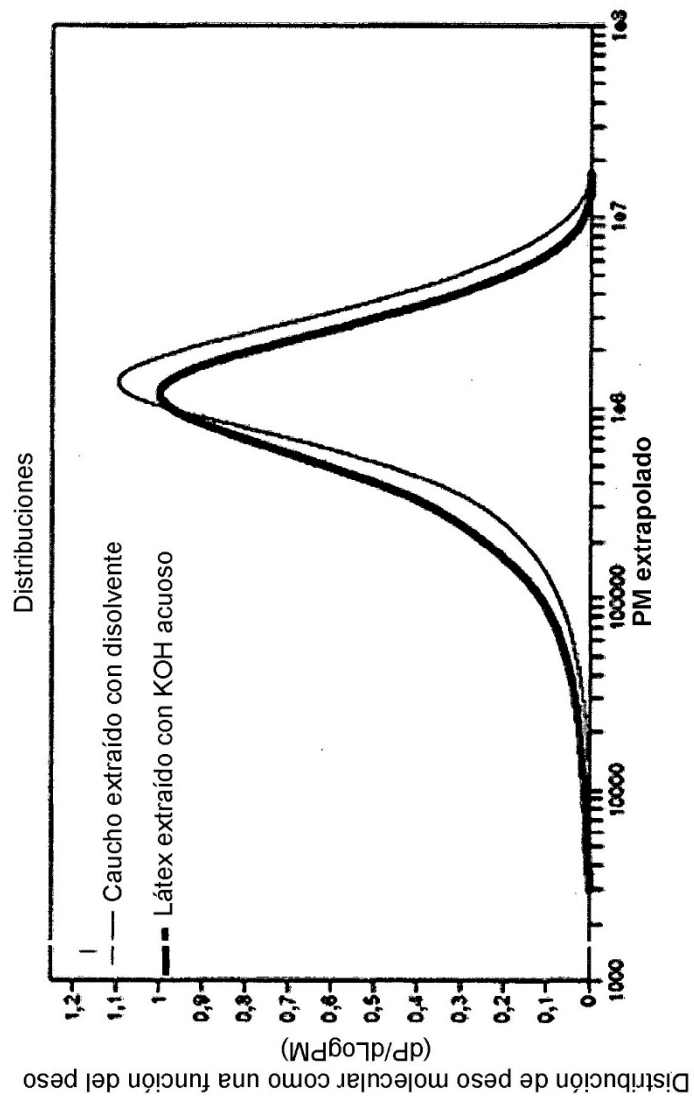


Figura 5