

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 521 166**

51 Int. Cl.:

A01N 57/20 (2006.01)

A01N 25/12 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2006 E 06753800 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014 EP 1895848**

54 Título: **Un proceso para preparar gránulos de glifosato amónico**

30 Prioridad:

17.06.2005 IT MI20050113

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

12.11.2014

73 Titular/es:

**SIPCAM S.P.A. (100.0%)
VIA SEMPIONE 195
20016 PERO, IT**

72 Inventor/es:

**BERNARDINI, MARCO;
BORGIO, FRANCESCA;
CAPUZZI, LUIGI y
RUSSO, EDOARDO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 521 166 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

Un proceso para preparar gránulos de glifosato amónico

5 La presente invención se refiere a un proceso para preparar gránulos solubles de agua de glifosato amónico basados en su uso en el campo agroquímico.

10 El glifosato (N-fosfometil ciclina) se conoce bien en la técnica anterior como un compuesto que tiene una actividad herbicida frente al control de malas hierbas. Se sabe también que el glifosato, siendo un ácido orgánico no soluble en agua, se debe convertir en sus sales para permitir su uso. Las sales usadas de manera más común son la sal de isopropilamina, sal sódica y sal amónica. La sal de isopropilamina se formula y comercializa bajo la forma de disolución acuosa concentrada. No obstante, la necesidad de ahorrar dinero en cuanto a costes de fabricación, transporte, envasado y eliminación ha suscitado recientemente la consideración de formulaciones sólidas, en particular en forma de gránulos.

15 La sal sódica y la sal amónica son particularmente apropiadas para una formulación de gránulos solubles en agua, más particularmente el glifosato amónico como menos higroscópico y, por ello, más resistente en ambiente húmedo y además más eficaz desde el punto de vista biológico.

20 Con la expresión glifosato amónico se hace referencia a la sal monoamónica de glifosato.

Se pueden preparar los gránulos de glifosato solubles en agua con varios procesos.

25 Por ejemplo, un proceso conocido comprende etapa de salificación del glifosato ácido con una base, la adición opcional de otros agentes de co-formulación tales como tensioactivos, agentes inertes, agentes anti-espumantes y una etapa de granulación posterior por medio de técnicas conocidas en la técnica tales como extrusión, aglomeración, preferentemente extrusión (véase por ejemplo el documento USP 5.633.397).

30 Otro proceso comprende la etapa de mezcla del glifosato ácido, de la base, de los agentes de coformulación opcionales y la etapa de salificación en un extrusor (véase por ejemplo el documento USP 5.070.197).

35 Otro proceso describe la mezcla bajo condiciones anhidras del glifosato ácido en forma de polvo con una base sólida apropiada, por ejemplo acetato de sodio, sin reacción de salificación, teniendo lugar la última únicamente cuando el gránulo se vierte en agua antes de su uso (véase por ejemplo el documento USP 92/12.637).

40 La salificación del glifosato ácido, cuando se requiere, se puede llevar a cabo con varios métodos. En particular se puede preparar glifosato amónico por medio del uso de amoníaco en disolución acuosa o anhidra, como base de salificación, por medio del uso de procesos que comprenden mezcla, reacción y extrusión en una etapa individual (véase por ejemplo el documento USP 5.070.197) o procesos que incluyen las etapas separadas (véase por ejemplo el documento USP 5.633.397 y el documento USP 6.734.142).

45 Los procesos que usan amoníaco, muestran la ventaja de llevarse a cabo de manera continua debido a la elevada velocidad de reacción sólido-gas y sólido-líquido. No obstante, tienen los siguientes inconvenientes. El amoníaco anhidro es un gas tóxico cuyo uso en condiciones seguras requiere precauciones específicas que normalmente no están disponibles en plantas de formulación de agrofármaco. El amoníaco en disolución acuosa es corrosivo y también difícil de manipular de forma segura. En ambos casos, la salificación por medio del uso de amoníaco tiene como resultado que es fuertemente exotérmica. Por estos motivos, se deben prever las precauciones técnicas costosas en la planta para la gestión del proceso y la para la seguridad del operador como, por ejemplo, los controles de temperatura, los circuitos de refrigeración y los sistemas de seguridad.

50 Se aprecia otro inconveniente en los procesos de etapa individual ya que los equipos requeridos para este tipo de proceso son extrusores que normalmente se usan en la extrusión de material plástico, por ejemplo, extrusores de husillo de alta presión, en los que la temperatura aumenta hasta niveles para hacer particularmente difícil la elección de los agentes de coformulación, en particular del tensioactivo. Los procesos de este tipo, que requieren la salificación en el extrusor, nunca se han descrito en los extrusores de baja presión que normalmente se utilizan para producir gránulos dispersables o solubles en agua en el campo agroquímico. Esto se debe probablemente a la diferente configuración y diferentes características de extrusores de baja presión en comparación con los extrusores de alta presión.

60 Los inconvenientes anteriores se pueden solucionar por medio del uso de bases en forma sólida, por ejemplo bicarbonato de amonio, en lugar de amoníaco (véase por ejemplo el documento USP 6.228.807). No obstante, estos procesos muestran el inconveniente de requerir una etapa de preparación particularmente larga de la masa objeto de extrusión: esta etapa de hecho requiere la salificación completa del glifosato ácido y esto tiene lugar en un tiempo de al menos 20-30 minutos. Dicha característica afecta negativamente a la productividad de estos procesos, no pudiéndose lograr una configuración de la zona de salificación de forma continua. Además, la etapa de salificación puede influenciar la consistencia de la masa objeto de extrusión y la incorporación del tensioactivo en la formulación.

Como se sabe, los tensioactivos tienen la finalidad de favorecer, en el momento del uso, la efectividad del herbicida de glifosato por medio de la actuación en cuanto la permanencia de la gota sobre las hojas, en cuanto a la adhesión de dichas gotas a la superficie de la hoja y en cuanto a la penetración del principio activo a través de la cutícula.

5 Resulta deseable que la formulación final del tensioactivo, que actúa como adyuvante, esté presente en cantidades dentro del intervalo de 5 % - 35 % en peso con respecto al glifosato, expresadas en ácido equivalente. No obstante, un incorporación sencilla de cantidades elevadas de tensioactivo únicamente tiene lugar cuando las formulaciones tiene un bajo contenido de glifosato. Por otra parte, con el fin de disminuir los costes de fabricación, transporte de
10 gránulo y eliminación de envases, se requieren productos sólidos más concentrados en glifosato, haciendo más difícil la incorporación de cantidades elevadas de tensioactivo. Como cuestión de hecho, apenas se produce la adsorción/absorción de una concentración elevada de tensioactivo por medio de la masa que contiene glifosato, haciendo difícil su procesado, especialmente en el caso de la extrusión de baja presión.

15 Se conocen los procesos de preparación de glifosato amónico capaces de contener cantidades elevadas de tensioactivos. No obstante, estos procesos usan amoníaco anhidro (véase por ejemplo el documento USP 5.6-33.397) o amoníaco en disolución acuosa (véase por ejemplo el documento USP 6.605.568 y el documento USP 5.716.903) y por tanto con los inconvenientes técnicos anteriores.

20 Se conocen los procesos de preparación de composiciones granulares que no requieren la etapa de salificación. Por ejemplo, el documento WO 92/12.367 requiere la mezcla en condiciones anhidras de glifosato ácido en forma de polvo con una base sólida apropiada sin que tenga lugar ninguna reacción de salificación que surge únicamente cuando se vierte el gránulo en agua antes del uso. Este proceso, incluso aunque no implique ninguna etapa de salificación, muestra no obstante el inconveniente de llevarse a cabo en un entorno completamente anhidro, en el
25 caso de las sales de glifosato solubles, con el fin de no provocar la reacción de salificación antes del uso.

Se apreció la necesidad de disponer de un proceso para la preparación de gránulos de glifosato amónico que muestren la siguiente combinación de propiedades:

- 30 - sin usar amoníaco anhidro o en disolución acuosa;
- que tengan una etapa de preparación de la masa apta para extrusión menos de 20 minutos, preferentemente menos de 10 minutos, y por tanto con elevada productividad;
- llevarse a cabo también de forma continua;
- que permita obtener una masa apta para extrusión en dispositivos de extrusión de baja presión;
35 - capaz de incorporar en la formulación de gránulo una cantidad elevada de tensioactivo en combinación con una cantidad elevada de glifosato.

De manera sorprendente e inesperada se descubrió que la preparación de gránulos de glifosato amónico con el proceso descrito anteriormente permite solucionar el problema técnico anterior.

40 Por tanto, es un objetivo de la presente invención un proceso para la preparación de gránulos de glifosato amónico soluble en agua de acuerdo con la reivindicación 1.

45 En la etapa a) torta húmeda significa que el glifosato técnico ácido en forma de polvo contiene cantidades de agua entre un 5 % y un 20 %, preferentemente entre un 10 % y un 15 %. En general, la cantidad de agua preferida de la torta húmeda es tal que conduce, dependiendo de la formulación usada, a una masa apta para extrusión que tiene la consistencia de un polvo húmedo en un tiempo menor que 3 minutos cuando se usa un mezclador de tipo Ploughshare, equipado con "una cuchilla" (dispositivos de mezcla adicionales de baja intensidad y de alta cizalladura).

50 En la etapa a) la base de Bronsted sólida que suministra los iones amonio puede escogerse, por ejemplo, entre carbonato, bicarbonato, carbamato de amonio o sus mezclas, opcionalmente se pueden añadir pequeñas cantidades de agentes anti-ensado tal como, por ejemplo, carbonato de magnesio. Preferentemente, la base de la etapa a) es una mezcla equimolar de carbonato, bicarbonato, carbamato de amonio. En dicha base sólida, si fuese necesario, se reducen los grumos, si estuvieran presentes, o se retiran antes de la adición de los otros componentes.
55 Preferentemente, se usa la base de bicarbonato en forma de mezcla con otras bases de Bronsted.

Como agentes inertes a añadir en la etapa a), se pueden mencionar sulfato de amonio, sulfato de potasio, sulfato de sodio, preferentemente, sulfato de amonio. Preferentemente, el agente inerte se muele antes de la adición a los otros componentes para tener un tamaño menor de 500 micrómetros.

60 Como agentes anti-espumantes, preferentemente se pueden mencionar los agentes anti-espumantes de silicona. Se puede añadir el agente anti-espumantes, alternativamente, en la etapa c) junto con el tensioactivo.

65 En la etapa b), generalmente se usa agitación moderada, normalmente durante un tiempo menor de un minuto. La homogeneización se lleva a cabo, por ejemplo, en mezcladores estáticos de alta intensidad de agitación de tipo Ploughshare, opcionalmente equipados con "cuchillas" o en mezcladores continuos que tienen una elevada

resistencia a la cizalladura. Preferentemente, en esta etapa b) no se usan cuchillas. Generalmente, en el caso de los mezcladores de tipo Ploughshare, agitación moderada significa que el número de revoluciones está generalmente entre 20 y 40 rpm.

- 5 En la etapa c) preferentemente la adición de tensioactivo se lleva a cabo con agitación moderada. La agitación puede ser del mismo tipo (intensidad) que la que se usa en la etapa b).

10 En la etapa c), el tensioactivo se selecciona, por ejemplo, entre compuestos sólidos o líquidos a temperatura ambiente, por ejemplo alcanol amida, derivado de betaína, copolímeros de bloques etoxilado-propoxilado, ésteres de glicerol, éster glicólico, imidazolina y sus derivados, lanolina y derivados de lecitina, polioxialquilenalquil aminas terciarias y cuaternarias, polioxialquilen alquil éter, polioxialquilen alquil aril éter, polioxialquilen alquil éster, éster de sorbitán alcoxilado y no alcoxilado, alquil glicósido, alquil poliglicósido, sulfato de alquilo, fosfato de alquilo, olefina sulfonada, sulfonato de alquilo y arilo, poli(sulfato de éter de oxialquilen alquilo), poli(fosfato de éter de oxialquilen alquilo), derivado de sulfosuccinato, taurato, sulfonato de aceite vegetal de un ácido graso, de un alcohol, de un alcoholalcoxilato, de un éster de ácido graso, un derivado aromático de un éster de ácido graso o sus mezclas, derivados de amina o aceites vegetales o ácidos grasos.

Preferentemente, dicho tensioactivo se añade en forma líquida a la mezcla obtenida en la etapa b).

- 20 Preferentemente, como tensioactivo se usa amina de sebo etoxilada, que tiene la fórmula general



(R= cadena alquílica saturada que tiene 16-18 átomos de carbono).

- 25 Preferentemente, la etapa d) se lleva a cabo con agitación con una intensidad más elevada que la etapa c). En los tipos de mezcladores Ploughshare anteriores, generalmente se usan velocidades entre aproximadamente 80 y 120 rpm. Preferentemente, en esta etapa se usan cuchillas.

- 30 En la etapa d), preferentemente la mezcla de masa tiene lugar en el mismo dispositivo en el que se ha llevado a cabo la etapa anterior c) pero aumentando la tasa de cizalladura para obtener una masa apta para extrusión, es decir una masa que tiene una consistencia apropiada para ser sometida a extrusión en el dispositivo de extrusión usado.

- 35 La idoneidad de la consistencia depende principalmente de la tecnología seleccionada para la granulación: dicha consistencia puede variar desde una consistencia de polvo húmedo hasta una consistencia de tipo pasta; es preferible que tenga una consistencia menor que la consistencia de tipo pasta.

- 40 En el caso particular de la granulación por medio de dispositivos de extrusión de baja presión del denominado tipo radical, de cesta o de cúpula gemela, la consistencia apropiada es la de un polvo húmedo apto para deformación plástica cuando se somete a compresión (por ejemplo en la palma de la mano). Un dispositivo de extrusión apropiado para llevar a cabo el proceso de la invención es un dispositivo de extrusión de baja presión de tipo cesta.

- 45 Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, el solicitante sostiene que las condiciones óptimas para llevar a cabo la etapa d) son: mezcla de masa durante un tiempo suficiente para obtener una masa apta para extrusión como se ha definido anteriormente.

- 50 Generalmente, por medio del uso de mezcladores de Ploughshare con las velocidades anteriores, se puede obtener la masa apta para extrusión incluso con tiempos menores de un minuto.

Preferentemente, durante el tiempo en el que tiene lugar la etapa d), la temperatura permanece sustancialmente constante.

- 55 La masa obtenida después de la mezcla d) está formada esencialmente por glifosato ácido que no ha reaccionado, glifosato amónico, base de Broensted. Como cuestión de hecho, el solicitante ha descubierto, de manera inesperada y sorprendente, que la terminación de la reacción de salificación no es una condición necesaria para obtener, antes, una masa apta para extrusión, y, después, un gránulo bueno basado en glifosato amónico.

- 60 El glifosato ácido que no ha reaccionado está presente en la masa obtenida en d) preferentemente en cantidades que varían desde un máximo de un 70 % hasta un mínimo de un 10 %, con respecto a la cantidad inicial de ácido. A continuación, glifosato amónico en una cantidad molar mínima de un 30 % y un máximo de un 90 % con respecto al glifosato ácido de partida y la cantidad correspondiente de base sin reaccionar, estará presente en la masa apta para extrusión.

- 65 La presencia de glifosato ácido que no ha reaccionado y, de este modo, de base de Broensted que no ha reaccionado, en la mezcla apta para extrusión se observa por medio del desarrollo de dióxido de carbono

(efervescencia) cuando se pone en agua una parte de la mezcla obtenida en la etapa d) de mezcla. Según se ha dicho, durante la etapa d) la temperatura de la masa permanece esencialmente sin modificación.

5 En la etapa e) la extrusión de la masa obtenida en la etapa d) se lleva a cabo preferentemente por medio de dispositivos de extrusión de baja presión y produce cordones, que se rompen al caer para dar lugar a gránulos homogéneos y húmedos que es preciso someter a secado. Dichos gránulos, cuando se ponen en agua, muestran el desarrollo de gas.

10 Preferentemente, en la etapa f) el secado se lleva a cabo en dispositivos de secado de fluido, generalmente a temperaturas dentro del intervalo de 70° C-120 °C, preferentemente 80 °C-100 °C. No obstante, la temperatura de secado es tal que no implique la degradación o pérdida de tensioactivo o de otros aditivos de la formulación.

15 Los gránulos secos obtenidos en la etapa f), cuando se ponen en agua, no muestran ningún desarrollo de gas sino que son completamente solubles en agua sin desarrollo de dióxido de carbono y sin sedimentos sin disolver. Esto significa que la salificación se completa durante la etapa f). Generalmente, la etapa de secado dura entre 10 y 15 minutos o se desarrolla a cualquier velocidad durante un tiempo tal que se obtenga un gránulo que tenga las características anteriores cuando se pone en agua, y una humedad residual menor de 1 %, preferentemente menor de 0,5 %.

20 El solicitante ha descubierto que con el proceso de la presente invención es posible preparar gránulos de glifosato amónico solubles en agua por medio de un proceso simple, que no requiere el uso de sustancias peligrosas, o implica el desarrollo de calor, permitiendo la incorporación en la formulación de cantidades elevadas de tensioactivo. Además, el proceso de la presente invención tiene tiempos de realización mucho más cortos que los de los procesos conocidos que requieren etapa de salificación. De este modo, se genera una productividad mayor, siendo igual el tiempo y la cantidad inicial de componentes, además de la posibilidad de llevar a cabo el proceso de la presente invención incluso de manera continua.

25 Además, se ha descubierto que con el proceso de la presente invención es posible aumentar de manera notable el contenido de tensioactivo en el gránulo. Como se ha comentado anteriormente, esta es una característica altamente deseada de los gránulos de glifosato.

30 Los gránulos que se pueden obtener con el proceso de la invención tienen un contenido equivalente de glifosato ácido mayor o igual de 48 % en peso y un contenido de tensioactivo dentro del intervalo de un 5 % - 25 % en peso, preferentemente un 10 % - 20 % en peso.

35 Las composiciones preferidas son las siguientes (% en peso):

1. glifosato amónico puro	79,2 (equivalente ácido 72)
tensioactivo	10
agentes inertes e impurezas	hasta 100
2. glifosato amónico puro	79 (equivalente ácido 72)
tensioactivo	15
agentes inertes e impurezas	hasta 100
3. glifosato amónico puro	74,8 (equivalente ácido 68)
tensioactivo	15
agentes inertes e impurezas	hasta 100
4. glifosato amónico puro	66 (equivalente ácido 60)
tensioactivo	20
agentes inertes e impurezas	hasta 100

40 Preferentemente, el tensioactivo usado en estas composiciones es amina de sebo.

A continuación, se muestran algunos ejemplos ilustrativos pero no limitantes de la presente invención.

Ejemplos

45 Caracterización

Determinación del contenido de glifosato ácido en el gránulo

50 Se determinó por medio del método analítico CIPAC 284/SG/M por medio del uso de una técnica de HPLC (Cromatografía de Líquidos de Alto Rendimiento) con columna de intercambio iónico, longitud de onda UV 195 nm y patrón externo.

Determinación del pH del gránulo disuelto en agua

Se determinó por medio del método CIPAC 75 por medio del uso de un medidor de pH común.

Determinación de la solubilidad del gránulo

5 Se determinó la solubilidad del gránulo de glifosato por medio del siguiente método.

Se pesó una cantidad de producto granular que tenía un contenido conocido de glifosato ácido para obtener 100 ml de una disolución que contenía glifosato ácido en una concentración 5 veces mayor que la dosis de empleo (dosis de empleo = 14,4 g/l). Se prepara la disolución acuosa por medio de agitación durante dos minutos con una varilla de vidrio, se vierte el producto en un cilindro cónico graduado de 100 ml ASTM D 96. Posteriormente, se tapa el cilindro y se gira 15 veces en aproximadamente 1/2 minuto. Posteriormente, se dejar reposar la disolución durante 1 hora en un baño a una temperatura de 20 °C ± 2. A continuación, se controla visualmente la presencia de posibles sedimentos con una precisión de ± 0,05 ml.

15 Determinación del contenido de humedad residual del gránulo

Se determinó por medio del método CIPAC MT 30.1.

EJEMPLO 1

20 Se retiraron y eliminaron 2.348 gramos de una mezcla equimolar de carbonato de amonio, bicarbonato y carbamato, conocida comercialmente como sal de Hartshorn (E503) que tenía una concentración de amoníaco de un 31 %, a partir de grumos en un mezclador de Loedige (de tipo Ploughshare) equipado con cuchilla; posteriormente se añadieron 8.297 gramos de glifosato técnico que tenía una concentración de 96,9 % con respecto al producto seco y una humedad de un 10 %, 776 gramos de sulfato de amonio previamente molido por un molino de listones y se mezcló durante un minuto. Al tiempo que se mantenía la mezcla con agitación moderada, que correspondió a 20 revoluciones/minuto, se añadieron 1.000 g de amina de sebo (tensioactivo) Emulson® AG/PE 3SS (que correspondía a un contenido de un 10 % en peso basado en la composición final y un 13 % en peso basado en el ácido) y 10 gramos de agente anti-espumante Antifoam® SL.

30 Posteriormente, se sometió la masa obtenida a mezcla a una intensidad máxima que correspondía a 100 revoluciones/minuto con la ayuda de una cuchilla durante 3 minutos hasta obtener una mezcla apta para extrusión.

35 La mezcla tenía la consistencia de un polvo húmedo, deformable por medio de compresión en la mano.

La temperatura de la masa durante dicha etapa se mantuvo por sí misma por debajo de 35 °C.

40 A continuación, se envió la mezcla a un dispositivo de extrusión de canasta de baja presión que tenía un diámetro de 130 mm y un tamiz con un espesor de 1 mm y orificios, y se sometió a extrusión.

Posteriormente, se secó el producto sometido a extrusión en un dispositivo de secado de lecho fluido durante 15 minutos con aire caliente que tenía una temperatura de entrada de 100 °C.

45 Se controló todo el proceso llevando a cabo un ensayo de solubilidad de la masa objeto de extrusión, del gránulo sometido a extrusión y del gránulo seco, observándose el desarrollo de dióxido de carbono en el caso de la masa apta para extrusión del gránulo sometido a extrusión, y no observándose el desarrollo de dióxido de carbono en el caso del gránulo seco.

50 Posteriormente, se caracterizó el último llevando a cabo los análisis descritos en la caracterización, obteniéndose los siguientes valores:

- contenido de glifosato ácido: un 72 % en peso;
- pH: 3,9;
- solubilidad: completa sin sedimentos;
- 55 - humedad residual: un 0,5 %.

EJEMPLO 2

60 Se repitió el Ejemplo 1 pero por medio del uso de 276 gramos de sulfato de amonio previamente molido en lugar de 776 gramos.

Al tiempo que se mantuvo la mezcla bajo agitación moderada, correspondiendo a 20 revoluciones/minuto, se añadieron 1.500 g de amina de sebo (tensioactivo) Emulson® AG/PE 3SS U (que correspondía a un contenido de un 15 % basado en el producto seco y un 20,8 % basado en el ácido) y 10 gramos de agente antiespumante Antifoam® SL.

ES 2 521 166 T3

Posteriormente, se sometió la masa obtenida a mezcla a la intensidad máxima que correspondía a 100 revoluciones/minuto, con ayuda de una cuchilla durante 3 minutos hasta obtener una mezcla apta para extrusión.

5 La mezcla tuvo la consistencia de un polvo húmedo, deformable por medio de compresión en la mano.

La temperatura de la masa durante dicha etapa se mantuvo por sí misma en menos de 35 °C.

10 A continuación, se envió la mezcla al dispositivo de extrusión descrito en el Ejemplo 1 y se sometió a extrusión; posteriormente, se secó el producto sometido a extrusión en el dispositivo de secado del Ejemplo 1 en las mismas condiciones.

15 Se controló todo el proceso llevando a cabo un ensayo de solubilidad de la masa objeto de extrusión, del gránulo sometido a extrusión y del gránulo seco, observándose el desarrollo de dióxido de carbono en el caso de la masa apta para extrusión del gránulo sometido a extrusión, y no observándose el desarrollo de dióxido de carbono en el caso del gránulo seco.

20 Posteriormente, se caracterizó el gránulo seco llevando a cabo los análisis descritos en la caracterización, obteniéndose los siguientes valores:

- contenido de glifosato ácido: un 72 %;
- pH: 3,9;
- solubilidad: completa sin sedimentos;
- humedad residual: un 0,5 %.

25

EJEMPLO 3

30 Se repitió exactamente el Ejemplo 1 exceptuando que la mezcla de la etapa d) se llevó a cabo durante 1 minuto. El resultado es que la masa fue apta para extrusión como en el Ejemplo 1 y los análisis llevados a cabo con el gránulo seco proporcionaron los siguientes valores:

- contenido de glifosato ácido: un 72 %;
- pH: 3,9;
- solubilidad: completa sin sedimentos;
- humedad residual: un 0,5 %.

35

EJEMPLO 4 (comparativo)

40 Se repitió exactamente el Ejemplo 1 exceptuando que se llevó a cabo la mezcla de la etapa d) durante aproximadamente 30 minutos de acuerdo con USP 6.228.807.

Se apreció:

- un aumento de temperatura hasta más de 60 °C, debido a la fricción dentro del dispositivo de mezcla;
- la salificación completa del glifosato ácido;
- la no aptitud de extrusión de dicha masa.

45

Además, también el enfriamiento posterior de la masa hasta temperatura ambiente haciendo fluir agua en la camisa, llevado a cabo en 30 minutos, no permitió obtener una masa apta para extrusión.

50

EJEMPLO 5 (comparativo)

Se repitió el Ejemplo 1 exceptuando que se usaron 1.776 gramos de sulfato y no se usó tensioactivo.

55 Se llevó a cabo la mezcla a la máxima intensidad, correspondiendo a 100 revoluciones/minuto, con la ayuda de cuchilla durante 3 minutos; en estas condiciones no fue posible obtener una mezcla apta para extrusión.

La temperatura de la masa durante dicha etapa se mantuvo por sí misma en menos de 35 °C.

EJEMPLO 6 (comparativo)

Se repitió el Ejemplo 1 pero en ausencia de agente inerte, tensioactivo y agente antiespumante.

65 Se sometieron la base y el ácido a mezcla a la intensidad máxima que correspondió a 100 revoluciones/minuto, con la ayuda de una cuchilla durante 3 minutos; en estas condiciones no fue posible obtener una mezcla apta para extrusión.

La temperatura de la masa durante dicha etapa se mantuvo por sí misma en menos de 35 °C.

EJEMPLO 7 (comparativo)

5 Se repitió el Ejemplo 1 pero usando 1.476 gramos de sulfato de amonio molido como en el Ejemplo 1 y 300 g de amina de sebo (tensioactivo) Emulson® AG/PE 3SS (que correspondió a un contenido de un 3 % con respecto a la composición final y un 4,2 % con respecto al ácido).

10 La masa obtenida de este modo se sometió a mezcla a la intensidad máxima, que correspondía a 100 revoluciones/minuto, con la ayuda de la cuchilla durante 3 minutos.

La masa obtenida no resultó apta para extrusión en el dispositivo de extrusión del Ejemplo 1.

15 EJEMPLO 8

Se eliminaron 2.257 gramos de mezcla equimolar de carbonato de amonio, bicarbonato y carbamato, conocida comercialmente como sal de Hartshorn (E503) que tenía una concentración de amoníaco de un 31 %, a partir de los grumos en un mezclador de Loedige (tipo Ploughshare) equipado con una cuchilla; posteriormente se añadieron 20 7.976 gramos de glifosato técnico que tenía una concentración de 96,9 % y una humedad de un 10 %, 917 gramos de sulfato de amonio previamente molidos por un molino de listones y se mezcló durante un minuto.

Al tiempo que se mantenía la mezcla con agitación moderada, que correspondía a 20 revoluciones/minuto, se añadieron 1500 gramos de amina de sebo (tensioactivo) Emulson® AG/PE 3SS (que correspondía a un contenido de un 15 % basado en la composición final y un 22 % basado en el ácido) y se añadieron 10 gramos de agente antiespumante Antifoam® SL. 25

A continuación, se sometió la masa obtenida a mezcla a la máxima intensidad, que correspondió a 100 revoluciones/minuto, con la ayuda de una cuchilla durante 3 minutos hasta obtener una mezcla apta para extrusión. 30

La mezcla tuvo la consistencia de un polvo húmedo, deformable por medio de compresión en la mano.

La temperatura de la masa durante dicha etapa se mantuvo por sí misma por debajo de 35 °C.

35 A continuación, se envió dicha mezcla al dispositivo de extrusión descrito en el Ejemplo 1 y se sometió a extrusión. Posteriormente, se secó el producto sometido a extrusión en el dispositivo de secado del Ejemplo 1 y en las mismas condiciones.

Se controló todo el proceso llevando a cabo el mismo ensayo de solubilidad de la masa objeto de extrusión, del gránulo sometido a extrusión y del gránulo seco, observándose el desarrollo de dióxido de carbono en el caso de la masa objeto de extrusión y del gránulo sometido a extrusión, y no apreciándose el desarrollo de dióxido de carbono en el caso del gránulo seco. 40

Posteriormente, se caracterizó el gránulo seco llevando a cabo los análisis descritos en la caracterización, obteniéndose los siguientes valores: 45

- contenido de glifosato ácido: un 68 %;
- pH: 3,9;
- solubilidad: completa sin sedimentos;
- 50 - humedad residual: un 0,5 %.

EJEMPLO 9

Se eliminaron 1.957 gramos de una mezcla equimolar de carbonato de amonio, bicarbonato y carbamato, conocida comercialmente como sal de Hartshorn (E503) que tenía una concentración de amoníaco de un 31 %, a partir de los grumos en un mezclador de Loedige (tipo Ploughshare) equipado con una cuchilla; se añadieron posteriormente 55 6.914 gramos de glifosato técnico que tenía una concentración de 96,9 % y una humedad de un 10 %, 1.145 gramos de sulfato de amonio previamente molido por medio de un molino de listones y se mezclaron durante un minuto.

60 Al tiempo que se mantenía la mezcla en agitación moderada, que correspondía a 20 revoluciones/minuto, se añadieron 2.000 gramos de amina de sebo (tensioactivo) Emulson® AG/PE 3SS (que correspondía a un contenido de un 20 % basado en la composición final y un 33,3 % basado en el ácido) y se añadieron 10 gramos de agente antiespumante Antifoam® SL.

ES 2 521 166 T3

Posteriormente, se sometió la mezcla obtenida a homogeneización a una intensidad máxima, que correspondía a 100 revoluciones/minuto, con la ayuda de una cuchilla durante 3 minutos hasta obtener una mezcla apta para extrusión.

5 La mezcla tuvo la consistencia de un polvo húmedo, deformable por medio de compresión en la mano.

La temperatura de la masa durante dicha etapa se mantuvo por sí misma por debajo de 35 °C.

10 A continuación, se envió dicha mezcla al dispositivo de extrusión descrito en el Ejemplo 1 y se sometió a extrusión; posteriormente se secó el producto sometido a extrusión del Ejemplo 1 y en las mismas condiciones.

15 Se controló todo el proceso llevando a cabo algunos ensayos de solubilidad de la masa sometida a extrusión, del gránulo sometido a extrusión y del gránulo seco, observándose el desarrollo de dióxido de carbono en el caso de la masa objeto de extrusión y del gránulo sometido a extrusión, y no apreciándose el desarrollo de gas en el caso del gránulo seco.

A continuación, se caracterizó el gránulo seco llevando a cabo los análisis descritos en la caracterización, obteniéndose los siguientes valores:

20 - contenido de glifosato ácido: un 60 %;
- pH: 3,9;
- solubilidad: completa sin sedimentos;
- humedad residual: un 0,5 %.

25 El gránulo obtenido muestra una concentración elevada de glifosato ácido en combinación con una concentración elevada de tensioactivo, cuya proporción es comparable a la que se encontró en los productos comerciales que tenían una concentración de glifosato menor, por ejemplo gránulos que contenían un 36 % en peso de glifosato.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar gránulos de glifosato amónico soluble en agua que comprende:

- 5 a) adición de glifosato ácido, en forma de torta húmeda, sobre una base de Broensted seleccionada entre carbonato, bicarbonato, carbamato de amonio o sus mezclas, que suministra iones amonio, en cantidades iguales a una proporción molar de base/ácido entre 0,8 y 1,1;
 b) homogeneización de la mezcla preparada en a);
 10 c) adición de uno o más tensioactivos en forma líquida, en cantidades dentro del intervalo de un 5 % - 50 % en peso, basado en el glifosato ácido;
 d) mezcla de la masa preparada en c) durante un tiempo inferior a 10 minutos, hasta obtener una masa apta para extrusión en la están presentes glifosato que no ha reaccionado y base de Broensted que no ha reaccionado y un parte de masa para extrusión puesta en agua muestra desarrollo de dióxido de carbono;
 e) extrusión de la masa obtenida en d);
 15 f) secado hasta obtener un gránulo que tiene una humedad residual menor de 1 %.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los gránulos que se pueden obtener con el proceso de dicha reivindicación tienen un contenido equivalente de glifosato ácido mayor o igual que un 48 % y un contenido de tensioactivo dentro del intervalo de un 5-25 %.

20 3. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-2, en el que se añaden cantidades pequeñas de agentes anti-ensavado a la base de Broensted de la etapa a).

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la base es una mezcla equimolar de carbonato de amonio, bicarbonato y carbamato.

5. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-4, en el que en la etapa a) se añade un agente inerte seleccionado entre sulfato de amonio, sulfato de potasio, sulfato de sodio.

30 6. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-5, en el que en la etapa a) se añade un agente antiespumante.

7. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-6, en el que la etapa b) tiene lugar con agitación moderada, en un mezclador que trabaja a un número de revoluciones entre 20 y 40 rpm.

35 8. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-7, en el que la adición de tensioactivo de la etapa c) tiene lugar con agitación moderada, en un mezclador que trabaja a un número de revoluciones entre 20 y 40 rpm.

9. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-8, en el que los tensioactivos que se añaden son sólidos o líquidos a temperatura ambiente y están seleccionados entre alcanol amida, derivado de betáina, copolímero de bloques etoxilado-propoxilado, éster de glicerol, éster glicólico, imidazolina y sus derivados, lanolina y derivados de lecitina, polioxialquilenalquil aminas terciarias y cuaternarias, polioxialquilen alquil éter, polioxialquilen alquil aril éter, polioxialquilen alquil éster, éster de sorbitán alcoxilado y no alcoxilado, alquil glicósido, alquil poliglicósido, sulfato de alquilo, fosfato de alquilo, olefina sulfonada, sulfonato de alquilo y arilo, poli(sulfato de éter de oxialquilen alquilo), poli(fosfato de éter de oxialquilen alquilo), derivado de sulfosuccinato, taurato, sulfonato de aceite vegetal de un ácido graso, de un alcohol, de un alcoholalcoxilato, de un éster de ácido graso, un derivado aromático de un éster de ácido graso o sus mezclas, derivados de amina o aceites vegetales o ácidos grasos.

10. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-9, en el que el tensioactivo es amina de sebo etoxilada, que tiene la fórmula general:



con R= cadena alquílica saturada que tiene 16-18 átomos de carbono.

55 11. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-10, en el que la etapa d) se lleva a cabo con agitación con una intensidad más elevada que la de la etapa c), en un mezclador que trabaja a una velocidad entre aproximadamente 80 y 120 rpm.

60 12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que se usan cuchillas de mezclador.

13. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-12, en el que la etapa de extrusión c) se lleva a cabo por medio de dispositivos de extrusión de baja presión.

65 14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que los dispositivos de extrusión de baja presión son dispositivos de extrusión de canasta.

ES 2 521 166 T3

15. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-14, en el que la etapa de secado f) se lleva a cabo en dispositivos de secado de lecho fluido, a temperaturas dentro del intervalo de 70 °C - 120 °C.

5 16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el tiempo usado para el secado varía de 10 a 15 minutos.