

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 232**

51 Int. Cl.:

A01N 43/40 (2006.01)

A01N 25/12 (2006.01)

A01N 25/14 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

A01N 33/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2010** **PCT/US2010/057544**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011** **WO11063312**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2010** **E 10784924 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018** **EP 2503889**

54 Título: **Procedimiento mejorado para preparar gránulos solubles de sales de ácidos piridincarboxílicos**

30 Prioridad:

23.11.2009 US 263431 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2018

73 Titular/es:

DOW AGROSCIENCES LLC (100.0%)
9330 Zionsville Road
Indianapolis, IN 46268, US

72 Inventor/es:

KEENEY, FRANKLIN;
FOSTER, NEIL;
LOGAN, MARTIN y
PERRY, MARIA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 688 232 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento mejorado para preparar gránulos solubles de sales de ácidos piridincarboxílicos

Campo de la invención

Las sales de ácidos carboxílicos herbicidas se formulan típicamente como líquidos solubles basados en agua (SL), por lo que la sal se disuelve en un medio acuoso, opcionalmente con un adyuvante o tensioactivo adicional, para su posterior dilución en el tanque de pulverización. Estas formulaciones, aunque simples de preparar, son típicamente de baja concentración con el fin de mantener el ingrediente activo herbicida en solución a bajas temperaturas ambiente. Esta necesidad de una concentración de ingrediente activo relativamente baja aumenta el volumen del embalaje comercial requerido, los costes de eliminación del envase contaminado después del uso y el coste del transporte de la formulación.

Un método más eficaz de manipulación de estos tipos de ingredientes activos es preparar una formulación sólida seca, tal como un gránulo soluble (SG), mediante el cual se deshidrata una solución acuosa de la sal del ingrediente activo para proporcionar el producto como un sólido normalmente en la forma de un gránulo. Los procedimientos de deshidratación y granulación utilizados pueden variar dependiendo de la estabilidad física y química de la sal orgánica.

El documento CA 1.293.974 C describe un método libre de disolventes para preparar sales de etanolamina de herbicidas de ácido carboxílico en forma de un polvo suelto usando cantidades equimolares de ácido y amina.

Las formulaciones granulares, tales como los gránulos solubles o gránulos dispersables en agua (WG), se utilizan cada vez más en la agricultura actual debido a su relativa seguridad en comparación con las formulaciones líquidas y las ventajas que ofrecen con respecto a los ahorros en costos de embalaje y transporte. Las formulaciones de gránulos pueden producirse usando uno de los siguientes métodos de procesamiento: (1) granulación en cubeta, (2) aglomeración por mezcla, (3) granulación por extrusión, (4) granulación en lecho fluido o (5) granulación por secado por pulverización. Las propiedades fisicoquímicas del ingrediente activo y los aditivos son importantes a considerar cuando se elige un procedimiento de uso. G. A. Bell y D. A. Knowles en, "Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations", D. A. Knowles, editor, (Kluwer Academic Publishers, 1998), páginas 41-114, describen los tipos de gránulos utilizados en formulaciones químicas agrícolas y proporcionan muchas referencias a la producción de estas formulaciones sólidas.

Los gránulos a veces pueden ser difíciles de producir debido a las propiedades físicas o estabilidades de los materiales que se procesarán. Las sales herbicidas de ácidos carboxílicos que contienen piridina preparadas neutralizando la función de ácido carboxílico con una base de amina o hidróxido a veces pueden tener puntos de fusión bajos que pueden hacerlas inadecuadas para el procesamiento en gránulos de alta calidad. Las propiedades físicas de estas sales también pueden depender de las condiciones experimentales utilizadas en su preparación, tales como las cantidades relativas de base y piridina que contiene ácido carboxílico utilizadas en la preparación, cómo se mezclan los dos componentes, la temperatura durante la preparación y la cantidad de disolvente utilizado. En tales casos, se pueden producir gránulos que son pegajosos, dificultando el procesamiento y dando como resultado gránulos que, después del procesamiento final y el secado, pueden formar tortas, fluir mal o producir un exceso de polvo. La presente invención proporciona un procedimiento mejorado para fabricar gránulos solubles de alta calidad de sales de amina de ácidos carboxílicos que contienen piridina herbicida con propiedades de manipulación mejoradas que de otro modo podrían ser difíciles de procesar.

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para preparar formulaciones sólidas de sales de amina de ácidos carboxílicos herbicidas que contienen piridina con propiedades de manipulación mejoradas que comprende:

a) mezclar el ácido carboxílico que contiene piridina herbicida con una amina y agua para formar un sólido o solución dispersa;

b) eliminar el agua del sólido o solución dispersa para proporcionar un sólido; y

c) procesar el sólido en gránulos;

en donde la mejora comprende usar menos de un equivalente molar de la amina con respecto al ácido carboxílico que contiene piridina herbicida.

La presente invención proporciona un procedimiento mejorado para producir gránulos solubles de sales de aminas de ácidos carboxílicos que contienen la piridina herbicida que no sean pegajosos y que, después del secado, sean fáciles de dimensionar, sueltos, sin aglutinación y sin polvo. Los gránulos solubles se disuelven fácilmente en agua y opcionalmente se diluyen en una mezcla de pulverización acuosa para uso en el manejo de las malas hierbas.

La presente invención proporciona un procedimiento mejorado para preparar gránulos solubles de sales de aminas de ácidos carboxílicos que contienen la piridina herbicida que pueden ser difíciles de preparar debido a las

propiedades físicas de la composición. Mediante el uso de una neutralización parcial del ácido carboxílico que contiene piridina herbicida con una base amina, la sal parcialmente neutralizada resultante del ácido carboxílico que contiene piridina herbicida tiene un punto de fusión más alto que el ácido carboxílico que contiene piridina completamente neutralizada, proporcionando así un material con propiedades físicas mejoradas y características de procesamiento para la conversión en formulaciones granulares. El procedimiento mejorado produce gránulos solubles que no son pegajosos durante el procesamiento y que, después del secado y el procesamiento final, están sueltos, sin apelmazamiento y sin polvo.

Las aminas usadas en la presente invención son alquilaminas, alcanolaminas, alquilalcanolaminas o alcoxilalcanolaminas primarias, secundarias o terciarias en las que los grupos alquilo y alcanol están saturados y contienen grupos alquilo C₁-C₄ individualmente. Los ejemplos de aminas preferidas incluyen monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, dimetiletilamina y trietilamina.

Los ácidos carboxílicos que contienen piridina de la presente invención incluyen ácidos picolínicos tales como aminopiridilid, clopiralida y picloram y ácidos piridiniloxiacéticos, tales como triclopir y fluroxipir.

Las sales de amina parcialmente neutralizadas de los ácidos carboxílicos que contienen piridina de la presente invención se forman mezclando el ácido carboxílico que contiene piridina herbicida con menos de un equivalente molar de la amina en presencia de agua. La cantidad mínima de agua requerida en el procedimiento dependerá de lo que se necesite para lograr la mezcla adecuada de los componentes con el fin de formar completamente la sal parcialmente neutralizada de la piridina que contiene ácido carboxílico. La cantidad máxima de agua que se puede usar en el procedimiento generalmente dependerá de lo que sea práctico y económico para el procedimiento. La sal parcialmente neutralizada del ácido carboxílico que contiene piridina comprende una mezcla de la sal del ácido carboxílico que contiene piridina (la sal) y el ácido carboxílico que contiene piridina (el ácido libre), en el que la sal generalmente está presente en cantidades mayores que el libre ácido. Típicamente, se forman 70 moles por ciento o más de la sal en una base molar con respecto a la cantidad total de la sal y el ácido libre presente en la sal parcialmente neutralizada del ácido carboxílico que contiene piridina. La cantidad de la amina usada para preparar la sal parcialmente neutralizada del ácido carboxílico que contiene piridina puede variar de 0,70 a 0,99, preferiblemente de 0,85 a 0,99, en una base molar en comparación con la cantidad de partida del ácido carboxílico que contiene piridina.

Los ácidos carboxílicos que contienen la piridina pueden variar en un ensayo de 80 a 99% y pueden contener impurezas que permanecen del procedimiento de fabricación tales como ácidos inorgánicos, sales inorgánicas y productos secundarios de reacción, y agua. Estas impurezas pueden tener un efecto sobre: (1) la neutralización parcial del ácido piridincarboxílico requiriendo la utilización de una amina adicional que normalmente se esperaría sobre una base teórica, como cuando está presente una impureza de ácido inorgánico, o (2) la calidad de los gránulos producidos.

La preparación de la sal de amina parcialmente neutralizada del ácido carboxílico que contiene piridina se puede llevar a cabo de manera efectiva midiendo el pH de la mezcla o solución de los ácidos carboxílicos que contienen la piridina a medida que se agrega la amina. El pH inicial de la mezcla o solución de partida del ácido carboxílico que contiene piridina en agua depende del pKa, o el log negativo de la constante de disociación ácida, del ácido carboxílico que contiene piridina utilizado. Para los ácidos picolínicos de la presente invención, el pH inicial será de 1,5 a 3,5 unidades de pH, y para los ácidos piridiniloxiacéticos de la presente invención, el pH inicial será de 3,5 a 5,5 unidades de pH. Estos rangos de pH pueden extenderse más bajo si hay impurezas ácidas presentes. La adición de la amina a la mezcla o solución del ácido picolínico en agua puede detenerse cuando el pH alcanza un valor de entre 4 a 6 unidades de pH, y la adición de la amina a la mezcla o solución del ácido piridiniloxiacético en agua puede detenerse cuando el pH alcanza un valor de entre 5,5 y 7,0 unidades de pH para proporcionar la mezcla o solución de las respectivas sales parcialmente neutralizadas de los ácidos carboxílicos que contienen piridina.

Alternativamente, la sal de amina parcialmente neutralizada del ácido carboxílico que contiene piridina se puede preparar añadiendo el ácido carboxílico que contiene piridina como un sólido seco o una torta húmeda, es decir, un sólido que contiene agua, a una solución acuosa o líquido puro de la amina. El pH de la mezcla o solución resultante preparada mediante este método alternativo puede ajustarse luego más o menos añadiendo más de la amina o el ácido carboxílico que contiene piridina, respectivamente, para alcanzar el nivel de pH deseado de la mezcla o solución final. Este método alternativo permite el uso de menos agua en el procedimiento, lo que puede conducir a una mejor eficiencia de secado y ahorro de costos.

La sal de amina parcialmente neutralizada del ácido carboxílico que contiene piridina herbicida tiene un punto de fusión más alto que el ácido carboxílico que contiene piridina completamente neutralizada o sobre-neutralizada, proporcionando así un material con propiedades físicas y características de procesamiento mejoradas para la conversión en formulaciones granulares. La sal parcialmente neutralizada formada combinando clopiralida con menos de un equivalente molar de monoetanolamina tiene un punto de fusión más alto (punto de fusión 108°C medido por calorimetría de barrido diferencial) que la sal completamente neutralizada de clopiralida monoetanolamina (punto de fusión de 103°C, medido por calorimetría diferencial de barrido) que se forma combinando la clopiralida con uno o más equivalentes molares de monoetanolamina. La sal de monoetanolamina parcialmente neutralizada y de mayor punto de fusión de clopiralida, después de un procesamiento adicional, forma

gránulos que no son pegajosos durante el procesamiento y que están sueltos y sin apelmazamiento después del secado final. La sal de monoetanolamina completamente neutralizada de punto de fusión inferior de clopiralida, después de un procesamiento posterior, forma gránulos que son pegajosos durante el procesamiento y no están sueltos, pero que generalmente se unen después del secado final.

- 5 La composición utilizada en la presente invención comprende, en peso seco en relación con la composición total, 40-99,9% de la sal parcialmente neutralizada del ácido carboxílico que contiene piridina herbicida y 0,1-60% de ingredientes inertes. Los ingredientes inertes pueden comprender impurezas que permanecen del procedimiento de fabricación del ácido carboxílico que contiene piridina herbicida, ingredientes de formulación añadidos o agua.

- 10 El procedimiento mejorado de la presente invención comprende las etapas de formar la sal de amina parcialmente neutralizada del ácido carboxílico que contiene piridina como un sólido o solución dispersa en agua, añadiendo opcionalmente ingredientes de formulación inertes al sólido o solución dispersa en agua y luego eliminando el agua secando el sólido o solución dispersa en agua, que contiene opcionalmente ingredientes de formulación inertes, para proporcionar el producto de la presente invención, ya sea directamente o después de un procesamiento adicional, como gránulos solubles. Los gránulos solubles de la presente invención están sueltos, sin aglutinación, sin polvo y
15 son fácilmente solubles en agua.

- El sólido dispersado o la solución de la sal de amina parcialmente neutralizada del ácido carboxílico que contiene piridina en agua se puede mezclar opcionalmente con de 0,1 a 60 por ciento en peso, en peso seco con respecto a la composición total, de ingredientes de formulación inertes tales como pero sin limitación, dispersantes, agentes humectantes, agentes aglutinantes, agentes antiespumantes, agentes disgregantes, agentes estabilizantes y
20 vehículos para ayudar en la formación y estabilidad de los gránulos solubles finales de la presente invención y mejorar su dispersión y solubilidad en agua.

- El sólido dispersado o la solución de la sal de amina parcialmente neutralizada del ácido carboxílico que contiene piridina en agua, que contiene opcionalmente ingredientes de formulación inertes, se seca luego a una temperatura que está al menos de 20 a 30°C por debajo del punto de fusión de la sal de amina respectiva del ácido carboxílico
25 que contiene piridina para proporcionar el producto de la presente invención, directamente o después de un procesamiento posterior. El secado puede realizarse con un secador rotatorio para proporcionar un material sólido para un procesamiento posterior o mediante otros métodos de secado tales como secado por pulverización, secado en tambor, secado por cinta transportadora u otros métodos de secado conocidos por los expertos en la técnica. La etapa de secado en el procedimiento puede combinarse opcionalmente con una etapa de granulación o
30 aglomeración, por ejemplo, con secado por pulverización o secado en lecho fluido, para proporcionar, después de cualquier procesamiento final necesario, el producto granular soluble de la presente invención. Estos y otros métodos de secado y el equipo utilizado son discutidos por P. Y. McCormick en "Drying", en el volumen 8 de la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (John Wiley and Sons, 1993), páginas 475-519.

- El material sólido producido secando el sólido dispersado o solución de la sal de amina parcialmente neutralizada del ácido carboxílico que contiene piridina en agua, que opcionalmente contiene ingredientes de formulación inertes, se puede moler o pasar opcionalmente a través de un tamiz para proporcionar un polvo que es de un tamaño de partículas uniforme y adecuado para su posterior procesamiento en gránulos.
35

- Los métodos de granulación que se pueden usar en la presente invención pueden incluir, pero sin limitación, aglomeración en tambor, disco, bandeja o secado por pulverización, granulación en lecho fluidizado, extrusión directa, extrusión de doble husillo y extrusión a alta presión con un solo husillo o una extrusora de doble husillo. Estos y otros métodos de procesamiento de granulación y el equipo utilizado en ellos son descritos por CE Capes y K. Darcovich en "Size Enlargement", en el volumen 22 de la Enciclopedia Kirk-Othmer de Tecnología Química (John Wiley and Sons, 1997), páginas 222 -255.
40

- Para la granulación por extrusión, el polvo de la sal parcialmente neutralizada molida o tamizada del ácido carboxílico que contiene piridina se trata con agua y se mezcla bien para proporcionar una torta húmeda apta para ser amasada. La cantidad exacta de agua utilizada para formar la torta húmeda puede variar con respecto a la composición particular utilizada o al método de granulación elegido y puede afectar a la calidad de los gránulos producidos, por ejemplo, si se pegan después de formarse o se endurecen después del secado final.
45

- La torta húmeda apta para ser amasada se puede procesar en gránulos por extrusión a través de un troquel de corte a baja presión y cerca de la temperatura ambiente para producir gránulos húmedos. El troquel puede tener aberturas de 0,5 a 5 mm y preferiblemente tiene aberturas de 0,6 a 2 mm. El tamaño de las aberturas del troquel dependerá de las propiedades de rendimiento que se necesiten de los gránulos, como qué tan rápido se humedecen, se dispersan y se disuelven en el agua de una solución de pulverización. Los gránulos húmedos pueden secarse parcialmente con una corriente de aire a temperatura ambiente a medida que emergen del extrusor para minimizar o evitar que los gránulos se agrupen o se peguen a medida que se forman. Los gránulos parcialmente secos se secan
50 adicionalmente de 50 hasta 90°C, preferiblemente de 60 hasta 80°C, para producir gránulos secos con un contenido de agua de menos de 2 por ciento en peso de agua no molecularmente ligada con relación al peso total de los gránulos.
55

Los gránulos secos pueden dimensionarse a una longitud predeterminada utilizando, por ejemplo, una cuchilla oscilante u otro dispositivo o método de calibrado conocido en la técnica. Los gránulos dimensionados pueden tamizarse para proporcionar un intervalo de tamaños predeterminado de gránulos como producto terminado. El procedimiento de tamizado puede eliminar gránulos que sean demasiado grandes o demasiado pequeños en relación con el rango de tamaños predeterminado de los gránulos. Los gránulos o sólidos que están fuera del rango de tamaños predeterminado pueden reciclarse nuevamente en el procedimiento y usarse para hacer gránulos adicionales.

Los gránulos solubles de la presente invención contienen 40-99,9 por ciento en peso de la sal parcialmente neutralizada del ácido carboxílico que contiene piridina herbicida y están sueltos, no se aglutinan, no generan polvo y son fácilmente solubles en agua.

En un ejemplo preferido de la presente invención, una dispersión acuosa de clopiralida se puede neutralizar parcialmente con 0,97 equivalentes de monoetanolamina hasta que se alcanza un pH de 5,5, se puede eliminar el agua mediante evaporación rotatoria y el sólido se puede procesar en gránulos por extrusión.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

Ejemplo 1: Preparación de gránulos solubles de clopiralid etanolamina

Una mezcla preparada a partir de la mezcla de 3,448 gramos (g) de clopiralida (base en peso seco) como un sólido seco o torta húmeda y 5,1 litros (L) de agua se agitó y se neutralizó con 1,060 g de monoetanolamida a temperatura ambiente. Se añadió monoetanolamida adicional según fue necesario hasta que se alcanzó un pH de aproximadamente 5,5 a una temperatura de 22°C para proporcionar la sal de monoetanolamida parcialmente neutralizada de clopiralida como una solución transparente. La solución se filtró a través de un filtro poroso grueso para eliminar unas pocas partículas insolubles y luego se eliminó el agua mediante evaporación rotatoria a 75°C para proporcionar un sólido de la sal de monoetanolamida de clopiralida parcialmente neutralizada. El sólido se pasó a través de un tamiz de 20 mallas para romper los grumos que se formaron durante el secado. El sólido tamizado se trató con agua para alcanzar un contenido de humedad de 5,0-5,5 por ciento en peso con relación al peso total del sólido y se formó una torta húmeda amasable después de agitar el sólido y el agua juntos. La torta húmeda apilable se alimentó a una extrusora de baja presión NICA™ E-140 (GEA Pharma Systems) equipada con una boquilla de 1,0 milímetros (mm) para producir gránulos. Las temperaturas del puerto de entrada y de salida durante la extrusión eran cercanas a la temperatura ambiente. Los gránulos se secaron parcialmente con una corriente de aire a temperatura ambiente cuando emergieron de la extrusora y se secaron adicionalmente en una estufa a 50-60°C para proporcionar gránulos secos con un contenido de agua de 0,20 - 0,25% en peso. Los gránulos secos se tamizaron a través de un tamiz Sweco de 16 pulgadas (40,64 centímetros) con pantallas de 10 mallas y 30 mallas instaladas para proporcionar un corte final de gránulos que tenía un intervalo de tamaños de partícula de entre 600 y 2000 micras (µm). Un ensayo químico de los gránulos secos indicó una concentración de ingrediente activo de 97,2 por ciento en peso y un contenido de agua de 0,20 por ciento en peso, con respecto al peso total de los gránulos.

Ejemplo 2: Preparación de clopiralida etanolamina parcialmente neutralizada

A una muestra agitada de 750 gramos de monoetanolamina pura a 60°C se añadieron 2822 gramos de una torta húmeda de clopiralida (75% de clopiralida, 21% de agua). Después de agitar durante 30 minutos una vez completada la adición de clopiralida, se midió el pH de la mezcla resultante y se ajustó a un valor de pH final de 5,35-5,65 añadiendo 135 gramos adicionales de clopiralida a la mezcla. La mezcla acuosa que contiene la sal de monoetanolamina parcialmente neutralizada de clopiralida se dejó enfriar y solidificar. El sólido se colocó en un secador de lecho fluido y se secó a 70-75°C para producir la sal de monoetanolamina sólida, parcialmente neutralizada, de clopiralida con un contenido de agua de menos de 0,5%.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento mejorado para preparar formulaciones sólidas de sales de amina de ácidos carboxílicos que contienen piridina herbicida con propiedades de manipulación mejoradas que comprende:
 - a) mezclar el ácido carboxílico que contiene piridina herbicida con una amina y agua para formar un sólido o solución dispersa;
 - b) eliminar agua del sólido o de la solución dispersa para proporcionar un sólido; y
 - c) procesar el sólido en gránulos,en donde la mejora comprende usar menos de un equivalente molar de la amina con respecto al ácido carboxílico que contiene piridina herbicida.
2. Una composición herbicida producida por el procedimiento mejorado que comprende:
 - a) mezclar el ácido carboxílico que contiene piridina herbicida con una amina y agua para formar un sólido o solución dispersa;
 - b) eliminar agua del sólido o solución dispersa para proporcionar un sólido; y
 - c) procesar el sólido en gránulos,en donde la mejora comprende usar menos de un equivalente molar de la amina con respecto al ácido carboxílico que contiene piridina herbicida.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la sal de amina parcialmente neutralizada del ácido carboxílico que contiene piridina herbicida está compuesta por clopiralida y monoetanolamina.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se añade monoetanolamina a una dispersión acuosa de clopiralida hasta que el pH alcanza un valor de 5 a 6.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se agrega clopiralida sólida a monoetanolamina hasta que el pH alcanza un valor de 5 a 6.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la amina se selecciona del grupo que consiste en monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, dimetiletilamina y trietilamina.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ácido carboxílico que contiene piridina se selecciona del grupo que consiste en ácidos picolínicos tales como aminopirala, clopiralida y picloram y ácidos piridiniloxiacéticos, tales como triclopir y fluroxipir.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la granulación se consigue por extrusión.
9. La composición herbicida de la reivindicación 2, en la que la sal de amina parcialmente neutralizada del ácido carboxílico que contiene piridina herbicida está compuesta por clopiralida y monoetanolamina.
10. La composición herbicida de la reivindicación 2, en la que se agrega monoetanolamina a una dispersión acuosa de clopiralida hasta que el pH alcanza un valor de 5 a 6.
11. La composición herbicida de la reivindicación 2, en la que se añade clopiralida sólida a monoetanolamina hasta que el pH alcanza un valor de 5 a 6.
12. La composición herbicida de la reivindicación 2, en la que la amina se selecciona del grupo que consiste en monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, dimetiletilamina y trietilamina.
13. La composición herbicida de la reivindicación 2, en la que el ácido carboxílico que contiene piridina se selecciona del grupo que consiste en ácidos picolínicos tales como aminopirala, clopiralida, y picloram y ácidos piridiniloxiacéticos, tales como triclopir y fluroxipir.
14. La composición herbicida de la reivindicación 2, en la que la granulación se consigue mediante extrusión.