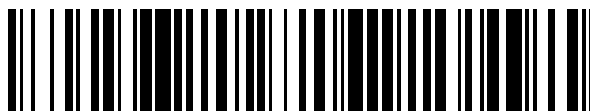


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 188**

51 Int. Cl.:

A01N 25/02 (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01)
A01N 33/22 (2006.01)
A01N 37/22 (2006.01)
A01N 39/04 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)
A01N 51/00 (2006.01)
A01N 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2013** **PCT/AU2013/000164**
87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013** **WO13126947**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2013** **E 13754349 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017** **EP 2819513**

54 Título: **Formulación de concentrado emulsionable**

30 Prioridad:

27.02.2012 AU 2012900731

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.10.2017

73 Titular/es:

**HUNTSMAN CORPORATION AUSTRALIA PTY
LIMITED (100.0%)
61 Market Road
Brooklyn, VIC 3012, AU**

72 Inventor/es:

**BROWN, ROWAN;
GIANIRACUSA, MARIE;
KIRBY, ANDREW, F. y
SAYLIK, DILEK**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 639 188 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

FORMULACIÓN DE CONCENTRADO EMULSIONABLE**5 Campo de la invención**

La invención se refiere a una formulación de concentrado emulsionable (EC) de componentes activos agroquímicos que utiliza un sistema de disolvente mejorado que comprende acetato de bencilo como disolvente primario en combinación con otros codisolventes. Más preferiblemente, el sistema de disolvente mejorado proporciona una formulación de concentrado emulsionable (EC) sustancialmente estable en almacenamiento y estable en dilución.

Antecedentes de la invención

En la técnica de la formulación de productos agroquímicos, a menudo es necesario disolver el componente activo agroquímico en un disolvente y luego diluirlo en un volumen de agua mayor con el fin de que se difunda en forma de una pulverización fina. En todavía otros casos, es necesario diluir el componente activo en una disolución y aplicarlo a una semilla u otro portador sólido. Mientras que algunos componentes activos, que están habitualmente en forma de sal, pueden simplemente disolverse y luego diluirse en agua, la mayoría de componentes activos agroquímicos son hidrófobos y, por tanto, insolubles en agua. En el caso de componentes activos que son insolubles en agua, es normalmente necesario disolver la formulación en un disolvente inmiscible con agua y añadir uno o más tensioactivos, de manera que la disolución formará una emulsión de aceite en agua, cuando se añade a agua. Una formulación de este tipo se denomina formulación de concentrado emulsionable (EC). Alternativamente, la disolución inmiscible con agua que comprende un componente activo puede emulsionarse previamente en agua en una forma concentrada. Una formulación de este tipo se denomina formulación de emulsión en agua (EW). Una subclase especial de formulaciones de EW es la denominada formulación de microemulsión (ME), en la que el tamaño de partícula de la emulsión es tal que la formulación no dispersa luz y tiene un aspecto transparente o translúcido.

Los disolventes inmiscibles con agua comúnmente usados para formulaciones de EC y EW incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos aromáticos tales como la serie SOLVESSO®, hidrocarburos parafínicos tales como la variedad EXXSOL®, disolventes de éster tales como la variedad EXXATE®, de los cuales todos se fabrican por EXXONMOBIL, y disolventes de éster tales como metiloleato. Además, los disolventes que son inmiscibles con agua a alta concentración incluyen hidrocarburos cíclicos, tales como ciclohexanona e isoforona.

En tiempos más recientes, se han usado disolventes que presentan perfiles de toxicidad mejorada e inflamabilidad reducida. Estos incluyen los disolventes dibásicos de éster de diácidos de cadena larga que tienen desde 8-16 unidades de carbono, que son habitualmente derivados de éster metílico, y disolventes de amida de ácido graso, cuyos ejemplos son los derivados de dimetilamida y morfolinamida de ácidos grasos C₆-C₁₆. Carbonatos de monoalquileño tales como carbonatos de etileno, propileno y butileno, también encuentran uso como codisolventes.

En el pasado se han usado combinaciones de disolventes inmiscibles con agua con codisolventes altamente polares, miscibles con agua tales como N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, dimetilisosorbida, monoetilenglicol, monopropilenglicol y diversos éteres de glicol para lograr estabilidad física de la formulación de EC, particularmente si se produce cristalización del componente activo a por debajo de temperatura ambiental. Sin embargo, el uso de tales combinaciones de disolvente a menudo conduce al problema de cristalización en la formulación diluida.

Existe una necesidad particular de disolventes polares de baja toxicidad y baja inflamabilidad, que pueden disolver los componentes activos más polares, pero que no son tan polares como para presentar problemas de solubilidad en agua significativos que dan como resultado cristalización del componente activo tras la dilución. En particular, es deseable poder disolver determinados componentes activos agroquímicos problemáticos en alta concentración para su uso en formulaciones de concentrado emulsionable. Los EC de alta concentración tienen ventajas significativas en cuanto a los costes reducidos implicados en el envío y manejo. Tales componentes activos incluyen, pero no se limitan a, herbicidas a base de piridina tales como clopiralida y diflufenicán; herbicidas de difenil éter tales como oxifluorfenó; herbicidas de anilida tales como propanil; fungicidas de triazol tales como triadimenol; herbicidas de dinitroanilina tales como orizalina; insecticidas de carbamato tales como propoxur; insecticidas de oxadiazina tales como indoxacarb; insecticidas de piretroides sintéticos tales como bifentrín; e insecticidas neonicotinoides tales como imidacloprid y tiacloprid.

Aunque muchos de los disolventes a base de éster dibásico y amida grasa pueden disolver alguno de los componentes activos en el intervalo de polaridad de estos disolventes, hay limitaciones en cuanto a la cantidad de componente activo que puede disolverse. Además, no todas estas clases de disolventes tienen perfiles de toxicidad deseables. Además, puede estar implicado un esfuerzo y gasto significativos en la fabricación y, en particular, la purificación de estos disolventes.

Mientras que los disolventes de carbonato de monoalquileño de cadena corta tienen un perfil global de toxicidad excelente e inflamabilidad reducida, su principal limitación es que son generalmente miscibles con agua tras la dilución y no disuelven completamente muchos de los componentes activos descritos anteriormente.

Se conoce el uso de acetato de bencilo como disolvente para componentes activos agroquímicos. La solicitud de patente japonesa n.º JP 2009173569A enseña el uso de acetato de bencilo y butilacetatoacetato en combinación con un codisolvente miscible con agua, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y un hidrocarburo aromático para preparar composiciones de emulsión de diversos componentes activos agroquímicos hidrófobos de hasta el 50% en peso/volumen. La publicación de patente internacional n.º WO 2011/017480 enseña el uso de acetato de bencilo como disolvente adecuado para disolver determinados componentes activos en la preparación para formar composiciones de microcápsula.

Sin embargo, todavía existe la necesidad de combinaciones de disolvente polar, miscible con agua que tengan un perfil de toxicidad e inflamabilidad mejorado.

La presente invención busca proporcionar un sistema de disolvente mejorado para formulaciones de concentrado emulsionable de alta concentración que al menos mejora determinadas desventajas asociadas con los sistemas de disolvente previamente conocidos.

Sumario de la invención

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una formulación de concentrado emulsionable (EC) que comprende al menos un componente activo agroquímico; al menos un emulsionante de tensioactivo; y un sistema de disolvente primario, en la que el sistema de disolvente comprende una combinación de acetato de bencilo y una cantidad suficiente de al menos un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua, en la que el al menos un codisolvente sustancialmente miscible con agua se selecciona del grupo de *N*-metilpirrolidona (NMP); dimetilsulfóxido (DMSO); dimetilformamida (DMF); dimetilisorbida (DMI); isoforona; acetofenona; ciclohexanona; 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; carbonatos de etileno, propileno y butileno; ésteres de lactato; carbonatos de dimetilo y dietilo; éteres de alquilglicol; y en la que la razón de acetato de bencilo con respecto al codisolvente sustancialmente miscible con agua está en el intervalo de desde 99,9:0,1 hasta 40:60.

Los presentes inventores han encontrado ahora sorprendentemente que cuando se usa acetato de bencilo en combinación con otros codisolventes sustancialmente miscibles con agua descritos en el presente documento como sistema de disolvente primario, pueden lograrse formulaciones estables en almacenamiento y estables en dilución de determinados componentes activos problemáticos a cargas más altas de lo que podía lograrse previamente con combinaciones de disolvente alternativas. Un sistema de disolvente primario de este tipo tiene un perfil de toxicidad e inflamabilidad mejorado.

En particular, se ha encontrado que cuando se usan con codisolventes polares, sustancialmente miscibles con agua, por ejemplo, *N*-metilpirrolidona y dimetilsulfóxido, el acetato de bencilo puede dar formulaciones, que son estables en forma de concentrado y estables frente a la cristalización tras la dilución en agua. Es decir, el acetato de bencilo puede superar sustancialmente el problema de la cristalización en la dilución que a menudo está asociado con el uso de disolventes polares, sustancialmente miscibles con agua como codisolventes para lograr la solubilidad deseada en el concentrado.

La razón de acetato de bencilo con respecto al codisolvente miscible con agua está preferiblemente en el intervalo de mezclado de desde 99,9:0,1 hasta 40:60 y más preferiblemente, en el intervalo de desde 90:10 hasta 60:40.

El al menos un codisolvente sustancialmente miscible con agua se selecciona del grupo de *N*-metilpirrolidona (NMP); dimetilsulfóxido (DMSO); dimetilformamida (DMF); dimetilisorbida (DMI); isoforona; acetofenona; ciclohexanona; 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; carbonatos de etileno, propileno y butileno; ésteres de lactato; carbonatos de dimetilo y dietilo; éteres de alquilglicol; o mezclas de los mismos.

El componente activo se selecciona preferiblemente de un pesticida o un herbicida, tal como de herbicidas a base de piridina; herbicidas de difenil éter; herbicidas de anilida; herbicidas de dinitroanilina; fungicidas de triazol; insecticidas de carbamato; insecticidas de oxadiazina; e insecticidas neonicotinoides; o mezclas de los mismos.

Más preferiblemente, el componente activo se selecciona de clopiralida, diflufenicán, oxifluorfen, propanil, triadimenol, orizalina, propoxur, bifentrín, indoxacarb, imidacloprid y tiacloprid, o mezclas de los mismos.

En una forma más preferida, el componente activo es diflufenicán presente en más del 2% en peso/volumen. En una forma más preferida, la formulación de la presente invención comprende además un herbicida de éster de fenoxiácido.

En una forma preferida, el al menos un emulsionante de tensioactivo usado en la formulación de EC se selecciona del grupo que comprende alcoholes alcoxilados; alquilfenoles alcoxilados; ácidos grasos etoxilados; aceites vegetales etoxilados; tristirilfenol etoxilado; ésteres de ácido graso de sorbitol y derivados etoxilados de los mismos; aminas etoxiladas y condensados de glicerol; alquilbencenos sulfonados en el intervalo C₁₁-C₁₆ y sales de los mismos; alquiletersulfatos; alquileterfosfatos; alquilfenoleter fosfatos; o combinaciones de los mismos; sales de

ésteres de fosfato de tristirilfenol etoxilado; sales de éteres sulfatados de tristirilfenol etoxilado; o un sistema catiónico, en el que una amina catiónica está presente en combinación con un alquilsulfonato, un alquiletersulfonato, un éter sulfato, o un éter fosfato tal como un alquileterfosfato.

5 La formulación de EC de la presente invención preferiblemente comprende además un estabilizador, seleccionado de hidroxitolueno butilado (BHT) y aceite de soja epoxidado (ESBO). El estabilizador está presente preferiblemente en una concentración de hasta el 3% en peso/volumen y se añade más preferiblemente a la formulación una vez se ha disuelto el componente activo en el sistema de disolvente.

10 Se ha encontrado que las combinaciones de acetato de bencilo con codisolventes polares, sustancialmente miscibles con agua tienen buena utilidad con determinados componentes activos cristalinos incluyendo, pero sin limitarse a, herbicidas a base de piridina tales como clopiralida y diflufenicán; herbicidas de difenil éter tales como oxifluorfenol; herbicidas de anilida tales como propanil; fungicidas de triazol tales como triadimenol; herbicidas de dinitroanilina tales como orizalina; insecticidas de carbamato tales como propoxur; insecticidas de oxadiazina tales como indoxacarb; e insecticidas neonicotinoides tales como imidacloprid y tiacloprid. Se encontró que estos
15 componentes activos pueden formularse a una carga suficientemente alta para producir formulaciones estables y más deseables comercialmente, mientras que al mismo tiempo, mantienen un perfil de toxicidad aceptable y baja inflamabilidad.

20 El alcance de la presente invención también se extiende a métodos de formulación de componentes activos agroquímicos sin usar ningún disolvente nocivo ni de mal olor. En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método de producción de una formulación de concentrado emulsionable (EC) de al menos un componente activo agroquímico que comprende las siguientes etapas de o bien formar en primer lugar una mezcla del componente activo agroquímico en un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua y luego añadir acetato de bencilo; o bien alternativamente formar una mezcla del componente activo agroquímico en acetato de
25 bencilo y luego añadir un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua; o bien alternativamente formar una mezcla del componente activo agroquímico en una combinación de acetato de bencilo y un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua; o bien alternativamente combinar el componente activo agroquímico, acetato de bencilo y un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua; seguido por la adición de al menos un/unos emulsionante(s) adecuado(s) y/o al menos un/unos estabilizador(es) para producir una formulación de EC, mediante lo cual el componente activo es sustancialmente soluble a 0°C en almacenamiento en presencia de cristales
30 simientes, y en el que el al menos un codisolvente sustancialmente miscible con agua se selecciona del grupo de N-metilpirrolidona (NMP); dimetilsulfóxido (DMSO); dimetilformamida (DMF); dimetilisorbida (DMI); isoforona; acetofenona; ciclohexanona; 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; carbonatos de etileno, propileno y butileno; ésteres de lactato; carbonatos de dimetilo y dietilo; éteres de alquilglicol; y en el que la razón de acetato de bencilo con respecto al codisolvente sustancialmente miscible con agua está en el intervalo de desde 99,9:0,1 hasta 40:60.

La presente invención también se refiere a un método de producción de una formulación de emulsión en agua (EW) que comprende al menos un componente activo agroquímico, comprendiendo el método las siguientes etapas de o bien, en primer lugar, formar una mezcla del componente activo agroquímico en un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua y luego añadir acetato de bencilo; o bien alternativamente formar una mezcla del
40 componente activo agroquímico en acetato de bencilo y luego añadir un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua; o bien alternativamente formar una mezcla del componente activo agroquímico en una combinación de acetato de bencilo y un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua; o bien alternativamente combinar el componente activo agroquímico, acetato de bencilo y un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua; seguido por la adición al menos un/unos emulsionante(s) de tensioactivo adecuado(s) y/o al menos un/unos estabilizador(es) para producir una formulación emulsionable; y luego poner en contacto la composición con agua, mediante lo cual el componente activo es sustancialmente soluble a 0°C en almacenamiento en presencia de
45 cristales simientes y en el que el al menos un codisolvente sustancialmente miscible con agua se selecciona del grupo de N-metilpirrolidona (NMP); dimetilsulfóxido (DMSO); dimetilformamida (DMF); dimetilisorbida (DMI); isoforona; acetofenona; ciclohexanona; 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; carbonatos de etileno, propileno y butileno; ésteres de lactato; carbonatos de dimetilo y dietilo; éteres de alquilglicol; y en el que la razón de acetato de bencilo con respecto al codisolvente sustancialmente miscible con agua está en el intervalo de desde 99,9:0,1 hasta 40:60.

55 Una ventaja adicional del uso de disolvente de acetato de bencilo es que es relativamente económico en comparación con muchos de los disolventes de especialidad, que puede ser capaz de lograr formulaciones de carga alta de concentración similar. Una ventaja adicional es que el acetato de bencilo tiene un olor casi imperceptible.

Además, se ha encontrado que el acetato de bencilo junto con otros codisolventes puede emulsionarse de manera
60 útil junto con uno o más componentes activos deseados usando tensioactivos convencionales conocidos por ser útiles como emulsionantes para formulaciones agroquímicas, tales como formulaciones de EC. En otras palabras, el disolvente de acetato de bencilo no requiere ningún sistema de emulsionante especializado para lograr una emulsión estable tras la dilución.

65

Descripción de la realización preferida

Puede observarse a partir de las propiedades físicas de acetato de bencilo, que se resumen en la tabla 1 a continuación, que este disolvente muestra una volatilidad e inflamabilidad relativamente bajas.

Tabla 1

Propiedades físicas de acetato de bencilo	Resultado
Punto de ebullición, °C	212
Punto de fusión, °C	-51
Densidad, g/cm ³	1,04
Solubilidad en agua, % en p/p	<1
Viscosidad a 45°C, cP	1,4
Punto de inflamación, °C	90
Temperatura de autoignición, °C	460

Las propiedades toxicológicas del acetato de bencilo se resumen en la tabla 2 tal como sigue:

Tabla 2

Toxicidad de acetato de bencilo	Resultado
Toxicidad oral aguda, LD50 (est) ratón, mg/kg	830
Toxicidad dérmica aguda, LD50 (est) conejo, mg/kg	>500
TLV como TWA, ppm	10

El acetato de bencilo muestra una toxicidad relativamente baja.

Para que un disolvente sea eficaz para una formulación agroquímica, tal como un EC o EW, es necesario que el componente activo sea suficientemente soluble, de manera que no se observa cristalización del mismo en el intervalo de temperatura de desde 0°C hasta 54°C y más preferiblemente, en el intervalo de temperatura de desde -5°C hasta 54°C. Se ha encontrado que varios codisolventes polares, sustancialmente miscibles con agua son útiles con componentes activos agroquímicos problemáticos para lograr estabilidad del concentrado de la formulación frente a la cristalización. Tales disolventes incluyen: *N*-metilpirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), dimetilisorbida (DMI), isoforona, acetofenona y ciclohexanona y diversos derivados de éster de lactato. Una principal dificultad con el uso de estos tipos de disolventes polares es que aunque el problema de cristalización puede resolverse, la estabilidad de la formulación diluida y emulsión resultante es inadecuada en cuanto a la cristalización del componente activo.

Una formulación de EC se diluye preferiblemente en agua en razones que oscilan de desde el 0,1 hasta el 20% en p/v y más preferiblemente, en el intervalo del 0,5 al 5% en p/v. Para que una formulación de EC pueda usarse, no debe mostrar cristalización en la emulsión diluida antes de pulverizarse y debe ser estable durante el tiempo permitido entre dilución y pulverización. Los criterios de tiempo típicos para la estabilidad en dilución de componentes activos se establecen por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y pueden encontrarse en diversas monografías técnicas preparadas por la misma. Para la estabilidad en emulsión, se espera que una formulación tras la dilución carezca sustancialmente de cristales durante más de 2 horas, y más preferiblemente, durante más de 24 horas.

Por consiguiente, se ha encontrado sorprendentemente que si se usa una cantidad suficiente de acetato de bencilo en combinación con una cantidad suficiente de al menos un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua tal como, por ejemplo, NMP, DMI o DMSO, como sistema de disolvente primario, se consigue suficiente solubilidad de determinados componentes activos cristalinos para mantener la estabilidad de la formulación de concentrado emulsionable (EC), mientras que también se proporciona estabilidad en dilución en agua en cuanto a la cristalización.

El término "disolvente primario" tal como se usa en el presente documento es un disolvente o combinación de disolventes que debe estar presente para disolver el componente activo. El término "disolvente no primario" tal como se usa en el presente documento es un disolvente que puede también estar presente opcionalmente en el sistema de disolvente, pero que no se requiere para los fines de disolver el componente activo. Un disolvente no primario puede estar incidentalmente presente en combinaciones de emulsionante, o como agente, lo que añade rasgos o características adicionales, tales como color, estabilidad o viscosidad a la formulación global. En general, si menos de aproximadamente el 10% de un disolvente no primario está presente, un disolvente de este tipo no actuará como parte del sistema de disolvente primario.

Los codisolventes polares, sustancialmente miscibles con agua útiles en la presente invención incluyen: *N*-metilpirrolidona (NMP); dimetilsulfóxido (DMSO); dimetilformamida (DMF); dimetilisorbida (DMI); isoforona; acetofenona; ciclohexanona; 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; carbonatos de etileno, propileno y butileno; carbonatos

de dimetilo y dietilo; éteres de alquilglicol. Con el fin de considerarse sustancialmente miscible con agua, el disolvente debe tener al menos sustancialmente, de manera preferible, completa solubilidad en agua en las razones de dilución anticipadas de la formulación de EC, que son normalmente superiores a 1 parte en 1,000.

Los términos “activo agroquímico” o “agroquímicamente activo” tal como se usan en el presente documento se pretende que también abarquen todos los usos relacionados de las formulaciones de EC, tales como en sanidad animal, sanidad pública, tratamiento de agua, tratamiento de madera, jardín doméstico y control de vectores domésticos. Los componentes activos agroquímicos útiles en la presente invención incluyen preferiblemente los enumerados en The Pesticide Manual del British Crop Protection Council (14ª edición), que son solubles en disolventes polares, sustancialmente inmiscibles con agua.

El/los componente(s) activo(s) y formulación/formulaciones de EC, en los que existe un rendimiento de dilución ventajoso con respecto a la falta de cristalización que de lo contrario se observaría en ausencia de acetato de bencilo, preferiblemente incluye(n), pero no se limita(n) a, diflufenicán solo o diflufenicán en presencia de herbicida de éster de fenoxiácido, oxifluorfenol, propanil y/o imidacloprid.

El acetato de bencilo se usa preferiblemente con el codisolvente sustancialmente miscible con agua en un intervalo de razón de desde 99,9:0,1 hasta 40:60, más preferiblemente, en el intervalo de desde 90:10 hasta 60:40, como sistema de disolvente primario.

También se da a conocer una formulación que puede comprender además uno o más codisolvente(s) sustancialmente inmiscibles con agua o parcialmente inmiscibles con agua como disolvente no primario, siempre que un disolvente de este tipo no esté presente en cantidad suficiente para reinducir la cristalización del componente activo tras la dilución en agua o almacenamiento. Normalmente, el codisolvente inmiscible con agua está presente a no más del 10% en p/v en la formulación total usada.

Las formulaciones agroquímicas de la presente invención se aplican preferiblemente a las hojas de las plantas como pulverizaciones foliares, o a los brotes de las plantas y al suelo circundante. Tales formulaciones también pueden aplicarse a animales, o bien tópicamente, oralmente o bien como inyectables. También pueden aplicarse directamente a insectos, ácaros, hongos, moluscos, nematodos y helmintos, a madera y productos madereros y como componente de mezclas aplicadas como recubrimientos para edificios, mallas de protección contra insectos, etcétera.

La composición del/de los componente(s) activo(s) producida usando la combinación de disolvente primario se formula preferiblemente como concentrado emulsionable (EC), o también como emulsión de aceite en agua (EW) producida a partir de un concentrado de este tipo. Con el fin de producir una formulación de EC, se usan preferiblemente otros aditivos tales como emulsionantes y estabilizantes. Tales aditivos pueden añadirse o sustraerse del nivel de solubilidad total del/de los componente(s) activo(s) dependiendo de lo que se use. Por ejemplo, emulsionantes de tensioactivo que contienen una sal de sulfonato de dodecibenceno, tal como la sal de calcio o una o más sales de amina, contienen preferiblemente disolventes adicionales, como alcoholes de cadena corta, que potencian la solubilidad global. Sin embargo, en otras situaciones, la adición de emulsionantes puede diluir el nivel total del componente activo en la formulación.

Con el fin de preparar una formulación de EC preferida, el/los componente(s) activo(s) se disuelve(n) en la combinación de acetato de bencilo/codisolvente sustancialmente miscible con agua y se añaden emulsionantes de tensioactivo en el intervalo del 3 - 20% en p/v y la formulación se enrasa hasta el volumen requerido. Opcionalmente, antes de enrasar la formulación hasta el volumen requerido, pueden añadirse codisolventes adicionales que pueden ser sustancialmente miscibles con agua o parcialmente miscibles con agua. Tales codisolventes opcionales incluyen preferiblemente, pero no se limitan a, un/unos hidrocarburo(s) cíclico(s) tales como ciclohexanona e isoforona; carbonatos de monoalquileno, tales como carbonatos de etileno, propileno y butileno; o ésteres dibásicos.

Los emulsionantes para las formulaciones de EC incluyen preferiblemente, pero no se limitan a, tensioactivos no iónicos, tales como alcoholes alcoxilados y alquifenoles alcoxilados; ácidos grasos etoxilados; aceites vegetales etoxilados tales como aceite de ricino etoxilado; tristirilfenol etoxilado; ésteres de ácido graso de sorbitol y derivados etoxilados de los mismos; aminas etoxiladas, y condensados de glicerol. Pueden usarse como emulsionantes tensioactivos aniónicos tales como sales de dodecibenceno sulfonato y otros alquilbencenos en el intervalo de C₁₁-C₁₆ y sales de los mismos; alquiletersulfatos; y ésteres fosfatos que incluyen alquileterfosfatos; alquifenoleter fosfatos; o combinaciones de los mismos; sales de ésteres de fosfato de tristirilfenol etoxilado y sales de éteres sulfatados de tristirilfenol etoxilado. También pueden ser útiles sistemas catiónicos, en los que una amina catiónica está presente en combinación con un alquilsulfonato, un alquiletersulfonato, un éter sulfato o un éter fosfato tal como alquileterfosfato.

Los emulsionantes para las formulaciones de EC pueden seleccionarse del grupo de etoxilados de aceite de ricino, en particular emulsionante TERMUL® 1284; alcoholes alcoxilados, en particular emulsionante TERMUL® 5459; alquifenoles alcoxilados, en particular emulsionante TERMUL® 200; aminas etoxiladas, en particular emulsionantes

TERWET® 3784 y TERIC® 16M15; trisilfenol etoxilado, en particular emulsionante TERMUL® 3150; etoxilados de alcohol en particular emulsionantes TERIC® 12A7, 13A9 y 17A2; etoxilados de ácido graso tales como emulsionante TERIC® OF6; etoxilados de éster de sorbitano, tales como emulsionante ECOTERIC® T85; un sulfosuccinato, tal como emulsionante TERMUL® 3665, sales de amina y calcio de sulfonato de dodecibenceno, tal como la variedad de productos NANSAS® EVM; sales de ésteres de fosfato de trisilfenol etoxilado, en particular TERSPERSE® 2202; sales de éteres sulfatados de trisilfenol etoxilado, en particular TERSPERSE® 2218; de los cuales todos están disponibles de Huntsman Corporation.

La formulación de EC debe, tras la dilución, dar una emulsión estable libre de cristalización durante un periodo de tiempo suficiente, preferiblemente al menos dos horas, para permitir un uso conveniente. Tal estabilidad en emulsión se determina habitualmente de manera visual midiendo la cantidad de crema o sedimento que se forma en una disolución diluida del componente activo después del periodo de tiempo requerido. Las pruebas requeridas para determinar los criterios internacionalmente aceptables para la estabilidad de formulaciones de EC pueden encontrarse en los manuales como se proporciona por el Consejo Internacional para la Colaboración en los Análisis de Plaguicidas (CIPAC). Un método de prueba típico usado sería CIPAC MT36.3. El criterio internacionalmente aceptable de estabilidad en emulsión, tal como se determina por los métodos del CIPAC, para diversos componentes activos se proporciona por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y puede encontrarse en las diversas monografías técnicas preparadas por la misma.

El uso de acetato de bencilo junto con codisolventes sustancialmente miscibles con agua en formulaciones de EC de la presente invención se demuestra en referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Estabilidad en almacenamiento en frío

Se sembraron formulaciones de ejemplo con al menos un cristal del componente que se estaba investigando y se almacenaron a 0°C durante 7 días según la metodología de pruebas de estabilidad en almacenamiento en frío señalada en el método CIPAC MT39.1 (CIPAC, volumen F, pág. 128). Tras la finalización del almacenamiento de 7 días, se valoraron las formulaciones para determinar signos visibles de crecimiento de cristales.

Estabilidad en almacenamiento acelerada

Se almacenaron formulaciones de ejemplo a 54°C durante 14 días según la metodología de pruebas de estabilidad en almacenamiento acelerada señalada en el método CIPAC MT46.1.3 (CIPAC, volumen F, pág. 150). Tras 14 días de almacenamiento, se valoraron las formulaciones para determinar la estabilidad, prestando atención particular a la sedimentación o separación.

Prueba de estabilidad en emulsión

Se evaluaron formulaciones de ejemplo según el método CIPAC MT36.1.1 (CIPAC, volumen F, pág. 108) a temperatura ambiental. El porcentaje en volumen de crema y se observó la presencia o no de cristales después de 0,5, 1, 2, y 24 horas y se registró para una dilución de 5 en 100 partes. Posteriormente, se invirtieron los tubos de emulsión 10 veces y se realizó una reevaluación final a las 24,5 horas.

El fin de la prueba de emulsión en este caso es la observación del desarrollo de cristales tras la dilución. No se realizó un esfuerzo para optimizar completamente el rendimiento de la emulsión con respecto a la separación de aceite y crema.

25 g/l de diflufenicán

Formulación	g/l
Diflufenicán	25
TERMUL® 5459	30
NANSAS® EVM 70/2E	30
NMP	150
Disolvente	enrasar (1 litro)

Ejemplo 1

En un vaso de precipitados de tamaño adecuado, se pesaron 25 g/l de diflufenicán, seguido por la adición de 150 g/l de NMP, 30 g/l de TERMUL® 5459 y 30 g/l de NANSAS® EVM 70/2E. Entonces se enrasó la formulación hasta el volumen requerido con acetato de bencilo, y se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea.

Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

- 5 En un vaso de precipitados de tamaño adecuado, se pesaron 25 g/l de diflufenicán, seguido por la adición de 30 g/l de TERMUL ® 5459 y 30 g/l de NANSA® EVM 70/2E. Entonces se enrasó la formulación hasta el volumen requerido con acetato de bencilo, y se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea.

Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo)

- 10 Como en el ejemplo 1, se enrasó la formulación hasta el volumen requerido con Solvesso® 200, y luego se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea.

Ejemplo 4 (Ejemplo comparativo)

- 15 Como en el ejemplo 1, se enrasó la formulación hasta el volumen requerido con Solvesso® 150, y luego se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que fue homogénea.

Resultados de estabilidad en almacenamiento

Aspecto	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Inicial	Disolución transparente, de color amarillo claro, homogénea	Disolución transparente, de color amarillo claro, homogénea	Disolución transparente, de color amarillo claro, homogénea	Disolución transparente, de color amarillo claro, homogénea
Tras almacenamiento, (7 días at 0°C, con siembra)	Disolución transparente, no se observan cristales	Disolución turbia con crecimiento de cristales observado. Cristales solubles tras descongelación	Disolución turbia con crecimiento de cristales observado. Cristales insolubles tras descongelación	Disolución turbia, que se vuelve transparente a temperatura ambiente
Tras almacenamiento (2 semanas a 54°C)	Disolución transparente, de color amarillo, homogénea	Disolución transparente, de color amarillo, homogénea	Disolución transparente, de color amarillo, homogénea	Disolución transparente, de color amarillo, homogénea

Resultados de estabilidad en emulsión

Dureza del agua (ppm)	Eflorescencia	Facilidad de dispersión en agua	Volumen (ml) de crema/aceite con respecto al tiempo transcurrido					
			Inicial	½ hora	1 hora	2 horas	24 horas	24,5 horas
Ejemplo 1								
20	Mala	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	1,3 ml de crema inferior	2,0 ml de crema inferior	2,8 ml de crema inferior	6,0 ml de crema inferior, aceite traza	1,3 ml de crema inferior
342	Mala	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	0,2 ml de crema inferior	0,2 ml de crema inferior	0,2 ml de crema inferior	5,4 ml de crema inferior, aceite traza	0,2 ml de crema inferior
1026	Mala	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	0,6 ml de crema inferior	1,2 ml de crema inferior	1,8 ml de crema inferior	4,7 ml de crema inferior, aceite traza	0,6 ml de crema inferior
Ejemplo 2								
20	Mala	Buena	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite, se observaron cristales finos	Nada de crema/aceite
342	Mala	Buena	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	6,4 ml de fase de aceite superior	6 ml de fase de aceite superior	6,5 ml de fase de aceite superior	6,5 ml de aceite superior, se observaron 4 ml de cristalización inferior	6,0 ml de aceite superior, 2 ml de cristales inferiores
1026	Mala	Buena	Emulsión	6 ml de	6 ml de	6 ml de	6 ml de	6 ml de

			homogénea, espesa de color blanco	aceite superior	aceite superior	aceite superior	aceite superior, se observaron cristales largos, finos.	aceite superior
Ejemplo 3								
20	Mala	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	0,4 ml de crema inferior	0,4 ml de crema inferior	0,5 ml de crema inferior	7,2 ml de crema inferior, aceite traza	0,4 ml de aceite inferior
342	Mala	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	nada de crema/aceite	0,3 ml de crema inferior	0,3 ml de crema inferior	7 ml de crema inferior, aceite traza	Nada de crema/aceite
1026	Mala	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	0,5 ml de crema inferior	0,5 ml de crema inferior	0,5 ml de crema inferior	3,2 ml de crema inferior, aceite traza	0,5 ml de crema inferior
Ejemplo 4								
20	Mala	Mala	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	7 ml de crema superior	7 ml de crema superior	7 ml de crema superior	7 ml de crema superior, se observaron cristales largos, finos	5 ml de crema superior
342	Mala	Mala	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	4 ml de crema superior	4 ml de crema superior	4 ml de crema superior	4 ml de aceite/crema superior, se observaron cristales largos, finos	2 ml de aceite/crema superior
1026	Mala	Mala	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	3 ml de crema superior	3 ml de crema superior	4 ml de crema superior	4 ml de crema superior, se observaron cristales gruesos	Nada de crema/aceite

Resultará evidente a partir de los ejemplos anteriores que sólo el ejemplo 1, que contenía acetato de bencilo en combinación con el codisolvente sustancialmente miscible con agua, era capaz de superar el problema de cristalización tras la dilución provocado por la dependencia del codisolvente sustancialmente miscible con agua, mientras que seguía siendo suficientemente polar para mantener la solubilidad del componente activo en el concentrado.

20 g/l de diflufenicán, 250 gae/l de éster de 2,4D 2-etil-hexilo

Formulación	g/l
Éster de 2,4D 2-etil-hexilo	250 (equivalente ácido)
Diflufenicán	20
NANSA® EVM 70/2E	50
TERMUL® 5459	50
NMP	150
Disolvente	enrasar (1 litro)

Ejemplo 5

En un vaso de precipitados de tamaño adecuado, se pesaron 20 g/l de diflufenicán y 250 gae/l de éster de 2,4-D 2-etil-hexilo, seguido por la adición de 50 g/l de NANSA EVM® 70/2E, 50 g/l de TERMUL® 5459 y 150 g/l de NMP. Entonces se enrasó la formulación hasta el volumen requerido con acetato de bencilo, y se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea.

Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)

Como en el ejemplo 5, se enrasó la formulación hasta el volumen requerido con Solvesso® 150, y se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea.

Resultados de estabilidad en almacenamiento

Aspecto	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Inicial	Disolución transparente, homogénea	Disolución transparente, homogénea
Tras almacenamiento, con siembra a 0°C durante 7 días	Disolución transparente con ligero crecimiento de cristales. Cristales solubles tras descongelación	Disolución transparente con ligero crecimiento de cristales. Cristales solubles tras descongelación
Tras almacenamiento a 54°C durante 2 semanas	Disolución transparente, homogénea	Disolución transparente, homogénea

Resultados de estabilidad en emulsión

Dureza del agua (ppm)	Eflorescencia	Facilidad de dispersión en agua	Volumen (ml) de crema/aceite con respecto al tiempo transcurrido					
			Inicial	½ hora	1 hora	2 horas	24 horas	24,5 horas
Ejemplo 5								
20	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	0,3 ml de crema inferior, se observaron cristales traza	Nada de crema/aceite
342	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	0,1 ml de crema inferior, se observaron cristales traza	0,1 ml de crema inferior
1026	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	0,4 ml de crema inferior, se observaron cristales traza	0,1 ml de crema inferior
Ejemplo 6								
20	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	0,2 ml de crema inferior, se observaron cristales traza	Nada de crema/aceite
342	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	0,1 ml de crema inferior, se observaron cristales traza	Nada de crema/aceite
1026	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	0,3 ml de crema inferior, se observaron cristales traza	0,1 ml de crema inferior

Dureza del agua (ppm)	% en p/p de precipitado de diflufenicán recuperado tras dilución en agua durante 24,5 horas	
	Ejemplo 5	Ejemplo 6
20	2,2	2,8
342	1,2	5,0
1026	0,5	4,6
Promedio	1,3	4,1

5 Resultará evidente a partir de los ejemplos anteriores que, aunque estables tras almacenamiento a 0°C durante 7 días, tanto el ejemplo 5 como el ejemplo 6 muestran cristalización traza tras la dilución en agua para formar la emulsión después de 24 horas. Resulta evidente, sin embargo, que el ejemplo 5, que comprende acetato de bencilo en combinación con un codisolvente sustancialmente miscible con agua, muestra un 67,5% de descenso en el nivel promedio de precipitado cuando se compara con el ejemplo 6.

10

20 g/l de diflufenicán, 360 gae/l de MCPA éster de 2-etil-hexilo

Formulación	g/l
MCPA éster de 2-etil-hexilo	360 (equivalente ácido)
Diflufenicán	20
NANSA® EVM 70/2E	50
TERMUL® 5459	50
NMP	150
Disolvente	enrasar (1 litro)

Ejemplo 7

En un vaso de precipitados de tamaño adecuado, se pesaron 20 g/l de diflufenicán y 360 gae/L de MCPA éster de 2-etil-hexilo, seguido por la adición de 50 g/l de NANSA EVM® 70/2E, 50 g/l de TERMUL® 5459 y 150 g/l de NMP. Entonces se enrasó la formulación hasta el volumen requerido con acetato de bencilo, y se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea.

Ejemplo 8 (ejemplo comparativo)

Como en el ejemplo 7, se enrasó la formulación hasta el volumen requerido con Solvesso® 150, y se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea.

Resultados de estabilidad en almacenamiento

Aspecto	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Inicial	Disolución transparente, homogénea	Disolución transparente, homogénea
Tras almacenamiento, con siembra a 0°C durante 7 días	Disolución transparente con ligero crecimiento de cristales. Cristales recuperables tras descongelación	Disolución transparente con ligero crecimiento de cristales. Cristales recuperables tras descongelación
Tras almacenamiento a 54°C durante 2 semanas	Disolución transparente, homogénea	Disolución transparente, homogénea

Resultados de estabilidad en emulsión

Dureza del agua (ppm)	Eflorescencia	Facilidad de dispersión en agua	Volumen (ml) de crema/aceite con respecto al tiempo transcurrido					
			Inicial	½ hora	1 hora	2 horas	24 horas	24,5 horas
Ejemplo 7								
20	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	0,2 ml de crema inferior, se observaron cristales traza	0,1 ml de crema inferior
342	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	0,2 ml de crema inferior, se observaron cristales traza	Nada de crema/aceite
1026	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	0,2 ml de crema inferior, se observaron cristales traza	Nada de crema/aceite
Ejemplo 8								
20	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	0,4 ml de crema inferior, 2,8% de cristales traza	0,1 ml de crema inferior
342	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea.	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	0,2 ml de crema	Nada de crema/aceite

			espesa de color blanco				inferior, 5,9% de cristales finos	
1026	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	0,2 ml de crema inferior, 5,7% de cristales finos	Nada de crema/aceite

Dureza del agua (ppm)	% en p/p de precipitado de diflufenicán recuperado tras dilución en agua durante 24,5 horas	
	Ejemplo 7	Ejemplo 8
20	4,3	2,8
342	3,2	5,9
1026	3,2	5,7
Promedio	3,6	4,8

Resultará evidente a partir de los ejemplos anteriores que aunque estables tras almacenamiento a 0°C durante 7 días, tanto el ejemplo 7 como el ejemplo 8 muestran cristalización traza tras la dilución en agua para formar la emulsión después de 24 horas. Resulta evidente, sin embargo, que el ejemplo 7, que comprende acetato de bencilo en combinación con un codisolvente sustancialmente miscible con agua, muestra un 25,7% de descenso en el nivel promedio de precipitado cuando se compara con el ejemplo 8.

360 g/l de propanil

Formulación	g/l
Propanil	360
Isoforona	170
TERIC® 217	160
Disolvente	enrasar (1 litro)

Ejemplo 9

En un vaso de precipitados de tamaño adecuado, se pesaron 360 g/l de propanil, seguido por la adición de 170 g/l de isoforona y 160 g/l de TERIC® 217. Entonces se enrasó la formulación hasta el volumen con acetato de bencilo, y se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea.

Ejemplo 10 (Ejemplo comparativo)

Como en el ejemplo 9, se enrasó la formulación hasta el volumen con xileno, y se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea.

Resultados de estabilidad en almacenamiento

Aspecto	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Inicial	Disolución transparente, de color amarillo, homogénea	Disolución transparente, de color amarillo, homogénea
Tras almacenamiento, con siembra a 0°C durante 7 días	Disolución transparente, de color amarillo con crecimiento de cristales. Cristales solubles tras descongelación	Disolución transparente, de color amarillo con crecimiento de cristales. Cristales insolubles tras descongelación
Tras almacenamiento a 54°C durante 2 semanas	Disolución transparente, de color amarillo, homogénea	Disolución transparente, de color amarillo, homogénea

Resultados de estabilidad en emulsión

Dureza del agua (ppm)	Eflorescencia	Facilidad de dispersión en agua	Volumen (ml) de crema/aceite con respecto al tiempo transcurrido					
			Inicial	½ hora	1 hora	2 horas	24 horas	24,5 horas
Ejemplo 9								
20	Mala	Buena	Emulsión de crema homogénea	4,9 ml de crema inferior/aceite	4,9 ml de crema inferior/aceite	4,9 ml de crema inferior/aceite	4,9 ml de crema inferior/aceite	5,0 ml de crema

			y fina	traza	traza		no se observaron cristales	inferior
342	Mala	Buena	Emulsión de crema homogénea y fina	4,0 ml de crema inferior	4,3 ml de crema inferior	4,5 ml de crema inferior	4,3 ml de crema inferior/aceite, no se observaron cristales	2,1 ml de crema inferior
1026	Mala	Buena	Emulsión de crema homogénea y fina	4,1 ml de crema inferior	4,2 ml de aceite inferior	4,2 ml de aceite inferior	4,5 ml de aceite inferior, no se observaron cristales	4,0 ml de aceite inferior
Ejemplo 10								
20	Buena	Excelente	Emulsión de crema homogénea y espesa	0,2 ml de crema inferior	0,2 ml de crema inferior	0,2 ml de crema inferior	3,1 ml de crema inferior, se observaron cristales gruesos	0,2 ml de crema inferior
342	Buena	Excelente	Emulsión de crema homogénea y espesa	0,4 ml de crema inferior	0,6 ml de crema inferior	0,7 ml de crema inferior	1,1 ml de crema inferior, se observaron cristales traza finos	0,1 ml de crema inferior
1026	Buena	Excelente	Emulsión de crema homogénea y espesa	0,6 ml de crema inferior	0,9 ml de crema inferior/aceite	0,9 ml de crema inferior/aceite	1,4 ml de crema inferior/aceite, se observaron cristales gruesos	1,1 ml de aceite inferior

Resultará evidente a partir de los ejemplos anteriores que sólo el ejemplo 9, que contenía acetato de bencilo en combinación con el codisolvente sustancialmente miscible con agua, fue capaz de superar el problema de cristalización tras la dilución provocado por la dependencia del codisolvente sustancialmente miscible con agua, mientras que seguía siendo suficientemente polar para mantener la solubilidad del componente activo en el concentrado.

240 g/l de oxifluorfenol

Formulación	g/l
Oxifluorfenol	240
TERIC® 200	33
TERIC® 16M15	14
NANSA® EVM 70/2E	58,5
Disolvente	enrasar (1 litro)

Ejemplo 11 (Ejemplo comparativo)

En un vaso de precipitados de tamaño adecuado, se pesaron 240 g/l de oxifluorfenol, seguido por la adición de 33 g/l de TERIC® 200, 14 g/l de TERIC® 16M15 y 58,5 g/l de NANSA® EVM 70/2E. Entonces se enrasó la formulación hasta el volumen con acetato de bencilo, y se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea.

Ejemplo 12 (Ejemplo comparativo)

Como en el ejemplo 11, se añadieron 150 g/l de NMP y se enrasó hasta el volumen con Solvesso® 150, y luego se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea.

Ejemplo 13

Como en el ejemplo 11, se añadieron 150 g/l de NMP y se enrasó hasta el volumen con acetato de bencilo, y luego se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea.

Resultados de estabilidad en almacenamiento

Aspecto	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13
Inicial	Disolución transparente, de color rojo, homogénea	Disolución transparente, de color rojo, homogénea	Disolución transparente, de color rojo, homogénea
Tras almacenamiento, con siembra a 0°C durante 7 días	Disolución turbia con crecimiento de cristales. Cristales insolubles tras descongelación	Disolución transparente con crecimiento de cristales. Cristales solubles tras descongelación.	Disolución transparente con crecimiento de cristales. Cristales solubles tras descongelación.
Tras almacenamiento a 54°C durante 2 semanas	Disolución transparente, de color rojo, homogénea	Disolución transparente, de color rojo, homogénea	Disolución transparente, de color rojo, homogénea

Resultados de estabilidad en emulsión

Dureza del agua (ppm)	Eflorescencia	Facilidad de dispersión en agua	Volumen (ml) de crema/aceite con respecto al tiempo transcurrido					
			Inicial	½ hora	1 hora	2 horas	24 horas	24,5 horas
Ejemplo 11								
20	Mala	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	6 ml de crema inferior	8 ml de crema inferior	8,1 ml de crema inferior	8,5 ml de crema inferior, se observaron cristales gruesos	6 ml de crema inferior
342	Mala	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	3 ml de crema inferior	4,5 ml de crema inferior	5,4 ml de crema inferior	7,9 ml de crema inferior, se observaron cristales gruesos	3 ml de crema inferior
1026	Mala	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	2,2 ml de crema inferior	4 ml de crema inferior	5 ml de crema inferior	8 ml de crema inferior, se observaron cristales gruesos	3 ml de crema inferior
Ejemplo 12								
20	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea espesa, de color rosa pálido	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite, se observaron cristales gruesos	Nada de crema/aceite
342	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea espesa, de color rosa pálido	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite, se observaron cristales gruesos	Nada de crema/aceite
1026	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea espesa, de color rosa pálido	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	0,3 ml de aceite inferior/crema, se observaran grandes cristales gruesos	0,3 ml de crema inferior/aceite
Ejemplo 13								
20	Mala	Excelente	Emulsión homogénea espesa, de color rosa pálido	0,5 ml de crema inferior	0,8 ml de crema inferior	0,8 ml de crema inferior	8,1 ml de crema inferior, no se observaron cristales	crema inferior traza
342	Mala	Excelente	Emulsión homogénea espesa, de color rosa pálido	1,0 ml de crema inferior	1,1 ml de crema inferior	1,8 ml de crema inferior	4,7 ml de crema inferior, no se observaron cristales	0,8 ml de crema inferior
1026	Mala	Excelente	Emulsión homogénea espesa, de color rosa pálido	0,7 ml de crema inferior	0,8 ml de crema inferior	1,2 ml de crema inferior	4,1 ml de crema inferior, no se observaron cristales	0,5 ml de crema inferior

5 Resultará evidente a partir de los ejemplos anteriores que se requieren al menos 150 g/l de NMP para dar suficiente

solubilidad de oxifluorfenó en el concentrado. Sólo el ejemplo 11, que contenía acetato de bencilo en combinación con el codisolvente sustancialmente miscible con agua, fue capaz de superar el problema de cristalización en la dilución provocado por la dependencia del codisolvente sustancialmente miscible con agua, mientras que seguía siendo suficientemente polar para mantener la solubilidad del componente activo en el concentrado.

100 g/l de imidacloprid (imidacloprid es insoluble en acetato de bencilo)

Formulación	g/l
Imidacloprid	100
TERMUL® 200	50
NANSA® EVM 70/2E	50
NMP	417
Disolvente	enrasar (1 litro)

Ejemplo 14

En un vaso de precipitados de tamaño adecuado, se pesaron 100 g/l de imidacloprid, seguido por la adición de 417 g/l de NMP, 50 g/l de TERMUL® 200, y 50 g/l de NANSA® EVM70/2E. Entonces se enrasó la formulación hasta el volumen con acetato de bencilo, y se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea.

Ejemplo 15

Como en el ejemplo 14, se enrasó la formulación hasta el volumen con una combinación 10:90 de DMSO/acetato de bencilo, y se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea.

Resultados de estabilidad en almacenamiento

Aspecto	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Inicial	Disolución transparente, homogénea	Disolución transparente, homogénea
Tras almacenamiento, con siembra a 0°C durante 7 días	Disolución transparente con crecimiento de cristales. Cristales insolubles tras descongelación	Disolución transparente sin crecimiento de cristales
Tras almacenamiento a 54°C durante 2 semanas	Disolución transparente, homogénea	Disolución transparente, homogénea

Resultados de estabilidad en emulsión

Dureza del agua (ppm)	Eflorescencia	Facilidad de dispersión en agua	Volumen (ml) de crema/aceite con respecto al tiempo transcurrido					
			Inicial	½ hora	1 hora	2 horas	24 horas	24,5 horas
Ejemplo 14								
20	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, fina, de color blanco	Se observaron cristales finos largos, nada de crema/aceite	Se observaron cristales finos largos, nada de crema/aceite	Se observaron cristales finos largos, nada de crema/aceite	nada de crema/aceite, se observaron cristales gruesos	Se observaron 15 ml de cristales inferiores
342	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, fina, de color blanco	Se observaron cristales finos largos, nada de crema/aceite	Se observaron cristales finos largos, nada de crema/aceite	Se observaron cristales finos largos, nada de crema/aceite	nada de crema/aceite, se observaron cristales gruesos	Se observaron 18 ml de cristales inferiores
1026	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, fina, de color blanco	Se observaron cristales finos largos, nada de crema/aceite	Se observaron cristales finos largos, nada de crema/aceite	Se observaron cristales finos largos, nada de crema/aceite	45 ml de cristales, aclaramiento superior, se observaron cristales gruesos	Se observaron 21 ml de cristales inferiores
Ejemplo 15								
20	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea,	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	0,1 ml de crema	0,5 ml de crema inferior, se	Se observaron

			espesa de color blanco			inferior	observaron cristales gruesos	cristales inferiores
342	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite, se observaron cristales gruesos	Se observaron cristales inferiores
1026	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite, aclaramiento superior	28 ml de crema inferior, aclaramiento superior	65 ml de cristales inferiores/crema, se observaron cristales gruesos	Se observaron cristales inferiores

Puede observarse a partir de los ejemplos anteriores que, mientras que ninguna de las formulaciones impedía completamente la cristalización de la emulsión diluida después de 24 horas, el ejemplo de la realización muestra una gran mejora y retraso en la cristalización. Por tanto, el ejemplo 15 es una formulación potencialmente usable.

250 g/l de bifentrín

Formulación	g/l
Bifentrín	250
TERMUL® 3150	150
TERIC® 13A9	100
Disolvente	enrasar (1 litro)

Ejemplo 16 (Ejemplo comparativo)

En un vaso de precipitados de tamaño adecuado, se pesaron 250 g/l de bifentrín fundido, seguido por 150 g/l de TERMUL 3150®, 100 g/l de TERIC® 13A9. Entonces se enrasó la formulación hasta el volumen requerido con una combinación 80:20 de acetato de bencilo/Solvesso® 150, y se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea.

Ejemplo 17

Como en el ejemplo 16, se añadieron 50 g/l de DMSO y se enrasó la formulación hasta el volumen requerido con acetato de bencilo, luego se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea.

Ejemplo 18 (Ejemplo comparativo)

Como en el ejemplo 16, se añadieron 250 g/l JEFFSOL® AG 1710 y se enrasó la formulación hasta el volumen requerido con acetato de bencilo, y se agitó sobre calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos hasta que se volvió homogénea. JEFFSOL® AG 1710 es un disolvente de éster dibásico que no es sustancialmente miscible con agua.

Resultados de estabilidad en almacenamiento

Aspecto	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18
Inicial	Disolución transparente, homogénea	Disolución transparente, homogénea	Disolución transparente, homogénea
Tras almacenamiento, con siembra a 0°C durante 7 días	Disolución transparente con crecimiento de cristales. Cristales insolubles tras descongelación	Disolución transparente sin crecimiento de cristales	Disolución transparente con crecimiento de cristales. Cristales solubles tras descongelación
Tras almacenamiento a 54°C durante 2 semanas	Disolución transparente, homogénea	Disolución transparente, homogénea	Disolución transparente, homogénea

Resultados de estabilidad en emulsión

Dureza del agua (ppm)	Eflorescencia	Facilidad de dispersión en agua	Volumen (ml) de crema/aceite con respecto al tiempo transcurrido					
			Inicial	½ hora	1 hora	2 horas	24 horas	24,5 horas
Ejemplo 16								
20	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite, no se observaron cristales	Nada de crema/aceite
342	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite, no se observaron cristales	Nada de crema/aceite
1026	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	0,1 ml de crema inferior	0,1 ml de crema inferior	0,1 ml de crema inferior	0,3 ml de crema inferior, no se observaron cristales	Nada de crema/aceite
Ejemplo 17								
20	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema, aceite traza, no se observaron cristales	Nada de crema/aceite
342	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite, no se observaron cristales	Nada de crema/aceite
1026	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite, no se observaron cristales	Nada de crema/aceite
Ejemplo 18								
20	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite, se observaron cristales	Nada de crema/aceite
342	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite, se observaron cristales	Nada de crema/aceite
1026	Excelente	Excelente	Emulsión homogénea, espesa de color blanco	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite	Nada de crema/aceite, se observaron cristales gruesos	Nada de crema/aceite

Resultará evidente a partir de estos ejemplos que solamente el ejemplo 17, que contenía acetato de bencilo en combinación con el codisolvente sustancialmente miscible con agua, fue capaz de superar el problema de cristalización tras la dilución provocado por la dependencia del codisolvente sustancialmente miscible con agua, mientras que seguía siendo suficientemente polar para mantener la solubilidad del componente activo en el concentrado.

Los volúmenes muy altos de crema a los que se hace referencia en algunos resultados provienen de la “creación” de cristales y fase en emulsión para formar una fase visible separada por lo que no reflejan directamente la masa de cristales o el verdadero volumen de crema.

Cuando se usan los términos “comprender”, “comprende”, “compuesto” o “que comprende” o los términos “incluir”, “incluye”, “incluido” o “que incluye” en esta memoria descriptiva, deben interpretarse como que especifican la presencia de las características mencionadas, los números enteros, etapas o componentes a los que se hace referencia, pero no excluyen la presencia o adición de uno o más de otras características, números enteros, etapas, componentes o grupos de los mismos.

Además, cualquier declaración o referencia a la técnica anterior proporcionada en la memoria descriptiva no ha de tomarse como una admisión de que tal técnica constituye, o ha de entenderse como que constituye, parte del conocimiento general común.

REIVINDICACIONES

1. Formulaci3n de concentrado emulsionable (EC) que comprende al menos un componente activo agroqu3mico; al menos un emulsionante de tensioactivo; y un sistema de disolvente primario, en la que el sistema de disolvente comprende una combinaci3n de acetato de bencilo y una cantidad suficiente de al menos un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua, en la que el al menos un codisolvente sustancialmente miscible con agua se selecciona del grupo de *N*-metilpirrolidona (NMP); dimetilsulf3xido (DMSO); dimetilformamida (DMF); dimetilisosorbida (DMI); isoforona; acetofenona; ciclohexanona; 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; carbonatos de etileno, propileno y butileno; 3steres de lactato; carbonatos de dimetilo y dietilo; 3teres de alquilglicol; y en la que la raz3n de acetato de bencilo con respecto al codisolvente sustancialmente miscible con agua est3 en el intervalo de desde 99,9:0,1 hasta 40:60.
2. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, que comprende adem3s un estabilizador.
3. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, en la que la raz3n de acetato de bencilo con respecto al codisolvente sustancialmente miscible con agua est3 en el intervalo de desde 90:10 hasta 60:40.
4. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, en la que el componente activo se selecciona de herbicidas a base de piridina; herbicidas de difenil 3ter; herbicidas de anilida; herbicidas de dinitroanilina; fungicidas de triazol; insecticidas de carbamato; insecticidas de oxadiazina; insecticidas de piretroides sint3ticos; e insecticidas neonicotinoides; o mezclas de los mismos.
5. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 4, en la que el componente activo se selecciona de clopiralida, diflufenic3n, oxifluorfenol, propanil, triadimenol, orizalina, propoxur, bifentr3n, indoxacarb, imidacloprid y tiacloprid; o mezclas de los mismos.
6. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 4, en la que el componente activo es diflufenic3n presente a m3s del 2% en peso/volumen.
7. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 5, que comprende adem3s un herbicida de 3ter de fenoxi3cido.
8. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, en la que el/los emulsionante(s) de tensioactivo se seleccionan de uno o m3s de alcoholes alcoxilados; alquilfenoles alcoxilados; 3cidos grasos etoxilados; aceites vegetales etoxilados; tristirilfenol etoxilado; 3steres de 3cido graso de sorbitol y derivados etoxilados de los mismos; aminas etoxiladas y condensados de glicerol; alquilbencenos sulfonados en el intervalo C₁₁-C₁₆ y sales de los mismos; alquiletersulfatos; alquileterfosfatos; alquilfenoleter fosfatos; o combinaciones de los mismos; o un sistema cati3nico, en el que se usa una amina cati3nica en combinaci3n con uno o m3s alquilsulfonato(s), 3ter sulfato(s) o alquileterfosfato(s).
9. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 8, en la que el estabilizador se selecciona de hidroxitolueno butilado (BHT) y aceite de soja epoxidado (ESBO), preferiblemente en una concentraci3n de hasta el 3% en peso/volumen.
10. Formulaci3n de emulsi3n en agua EW, en la que una formulaci3n de EC seg3n la reivindicaci3n 1 se diluye adicionalmente en agua para formar una formulaci3n agroqu3mica concentrada.
11. M3todo de producci3n de una formulaci3n de EC que comprende al menos un componente activo agroqu3mico, en el que el m3todo comprende las siguientes etapas:
 - a) formar una mezcla que comprende el componente activo agroqu3mico; un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua; y acetato de bencilo; y
 - b) a3adir un emulsionante de tensioactivo y/o estabilizador adecuado, en el que el al menos un codisolvente sustancialmente miscible con agua se selecciona del grupo de *N*-metilpirrolidona (NMP); dimetilsulf3xido (DMSO); dimetilformamida (DMF); dimetilisosorbida (DMI); isoforona; acetofenona; ciclohexanona; 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; carbonatos de etileno, propileno y butileno; 3steres de lactato; carbonatos de dimetilo y dietilo; 3teres de alquilglicol; y en el que la raz3n de acetato de bencilo con respecto al codisolvente sustancialmente miscible con agua est3 en el intervalo de desde 99,9:0,1 hasta 40:60.
12. M3todo de producci3n de una formulaci3n de EC seg3n la reivindicaci3n 11, en el que la etapa (a) comprende:
 - a) formar una mezcla del componente activo agroqu3mico en acetato de bencilo y luego a3adir un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua; o
 - b) formar una mezcla del componente activo agroqu3mico en un codisolvente polar, sustancialmente

miscible con agua y luego añadir acetato de bencilo; o

c) formar una mezcla del componente activo agroquímico en una combinación de acetato de bencilo y un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua; o

d) combinar el componente activo agroquímico, acetato de bencilo y un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua.

13. Método de producción de una formulación de EW según la reivindicación 11, en el que el método comprende las siguientes etapas:

a) formar una mezcla que comprende el componente activo agroquímico; un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua; y acetato de bencilo;

b) añadir un emulsionante de tensioactivo y/o estabilizador adecuado para formar una composición; y

c) poner en contacto la composición obtenida en la etapa (b) con agua.

14. Método según la reivindicación 13, en el que la etapa (a) comprende:

a) formar una mezcla del componente activo agroquímico en acetato de bencilo y luego añadir un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua; o

b) formar una mezcla del componente activo agroquímico en un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua y luego añadir acetato de bencilo; o

c) formar una mezcla del componente activo agroquímico en una combinación de acetato de bencilo y un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua; o

d) combinar el componente activo agroquímico, acetato de bencilo y un codisolvente polar, sustancialmente miscible con agua.