

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 979 246**

(51) Int. Cl.:

A01N 53/00 (2006.01)
A01N 25/02 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.03.2018 PCT/US2018/025142**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2018 WO18183674**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2018 E 18776453 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024 EP 3600280**

(54) Título: **Formulaciones de clorhidrato de ácido 1-amino-1-ciclopropanocarboxílico**

(30) Prioridad:

31.03.2017 US 201762479524 P

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

25.09.2024

(73) Titular/es:

**VALENT BIOSCIENCES LLC (100.0%)
1910 Innovation Way, Suite 100
Libertyville, IL 60048, US**

(72) Inventor/es:

**SASAKAWA, MITSUHIRO;
SHARMA, PARVESH y
DEVISETTY, BALA, N.**

(74) Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 979 246 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

Formulaciones de clorhidrato de ácido 1-amino-1-ciclopropanocarboxílico

Campo de la invención

La presente invención se refiere a formulaciones de sal de clorhidrato de ácido 1-amino-1-ciclopropanocarboxílico y a métodos para uso.

Antecedentes de la invención

El ácido 1-amino-1-ciclopropanocarboxílico ("ACC") es un producto de la enzima ACC sintasa y actúa como un precursor de la biosíntesis del etileno en las plantas. Se ha mostrado que el etileno interviene en varias respuestas de las plantas que incluyen estrés, cuajado de frutos, abscisión de las hojas y la antesis. Debido a su función como precursor del etileno el ACC se ha utilizado en agricultura para inducir eventos de respuesta al etileno.

En el laboratorio, el ACC se ha convertido en varias formas que incluyen el clorhidrato de ACC. Sin embargo, el clorhidrato de ACC no es estable en solución a un pH desde 2.7 hasta 8.5 y por lo tanto se debe almacenar como un sólido. Para usos agrícolas particulares, el clorhidrato de ACC se debe disolver en un portador líquido antes de aplicación. Esta etapa adicional puede suponer un mayor coste para el usuario final debido al tiempo necesario para preparar las composiciones líquidas y a los errores cometidos durante la preparación por el usuario final. El documento US2010/317529 se refiere al ACC solo o en combinación con ácido 2-cloroetilfosfónico para reducir la carga de los cultivos de árboles frutales. El documento US2010/267557 se refiere a la mejora del crecimiento utilizando ácido N-(feniletil)succinámico (PESA) o su sal en presencia de un regulador del crecimiento vegetal, uno de estos reguladores es el ACC. El documento US 9,040,460 se refiere a la combinación de ácido S-abscísico o sus sales con un producto químico de etileno, un precursor de la biosíntesis del etileno, tal como el ACC, un imitador del etileno o etileno para mejorar el color rojo en las uvas y posteriormente las características sensoriales del vino. El documento US2009/011939 se refiere a la inhibición de la producción de etileno en plantas y partes de plantas, en particular a la inhibición de la ACC oxidasa (ACCO) en flores cortadas, frutas y verduras. El documento US4,452,625 se refiere a combinaciones de azoles o derivados de butanol de pirimidina y derivados de ácido fosfónico o derivados de AAC que regulan el crecimiento de las plantas. El documento US 4,367,344 se refiere a un proceso para preparar ACC, en el que el HCl de ACC es un compuesto intermedio, sin embargo no divulga una composición estable de HCl de ACC. Por lo tanto, ninguna de las técnicas anteriores se refiere a formulaciones de HCl ACC líquidas estables. Por lo tanto, subsiste una necesidad en la técnica de una formulación líquida estable de clorhidrato de ACC.

Resumen de la invención

La presente invención está dirigida a formulaciones agrícolas líquidas como se definen en las reivindicaciones a continuación.

Descripción detallada de la invención

En una realización, la presente invención está dirigida a una formulación agrícola líquida que comprende sal de HCl ACC a una concentración de aproximadamente 5 % a aproximadamente 20 % p/p, un fosfato de polioxietileno alquil éter con un grado de etoxilación de 5 a 6 moles, a una concentración de aproximadamente 2.5 % p/p y agua, en la que la formulación tiene un pH desde 2.75 ± 0.3 hasta 8.5 ± 0.3 .

En otra realización, las formulaciones acuosas de la presente invención comprenden además ácido etilendiaminetetraacético ("EDTA").

En otra realización, la presente invención está dirigida a una formulación agrícola líquida que comprende la sal de HCl ACC y propilenglicol y polisorbato 20.

En una realización preferida, la presente invención está dirigida a una formulación agrícola acuosa que comprende: aproximadamente 13.6 % p/p de sal de HCl ACC;

aproximadamente 2.5 % p/p de fosfato de polioxietileno alquil éter con un grado de etoxilación de 5 a 6 moles;

aproximadamente 0.1 % a aproximadamente 1.5 % p/p de EDTA, preferiblemente aproximadamente 0.5 % p/p; y agua,

en la que la formulación tiene un pH desde 2.75 ± 0.3 hasta 8.5 ± 0.3 , preferiblemente desde 4.0 ± 0.3 hasta 8.0 ± 0.3 .

En una realización preferida, la presente invención está dirigida a una formulación agrícola no acuosa que comprende:

aproximadamente 5 % a aproximadamente 20 % p/p de sal de HCl ACC, preferiblemente aproximadamente 13.6 % p/p;

aproximadamente 60 % a aproximadamente 90 % de propilenglicol, preferiblemente aproximadamente 84 % p/p; y

aproximadamente 1 % a aproximadamente 5 % p/p de polisorbato 20, preferiblemente aproximadamente 2.0 % p/p

En otra realización, la presente invención está dirigida a un método para reducir la carga de los cultivos que comprende aplicar una cantidad eficaz de una formulación de la presente invención a un árbol frutal, preferiblemente un manzano o un árbol de fruta de hueso.

5 En otra realización, la presente invención se dirige a un método para potenciar la coloración de la uva que comprende aplicar de forma conjunta una cantidad eficaz de una formulación de la presente invención y ácido S-abscísico a una planta de uva, preferiblemente una variedad de uva de mesa sin pepitas.

10 Los solventes adecuados para uso en la presente invención incluyen agua y propilenglicol. Los solventes para uso en la presente invención pueden estar presentes a una concentración desde aproximadamente 1 % hasta aproximadamente 99 % p/p, preferiblemente desde aproximadamente 50 % hasta aproximadamente 95 % p/p y más preferiblemente desde aproximadamente 70 % hasta aproximadamente 90 % p/p. En una realización preferida, el solvente es agua, más preferiblemente a una concentración desde aproximadamente 70 % hasta aproximadamente 80 % p/p. En otra realización preferida, el solvente es propilenglicol, más preferiblemente a una concentración desde aproximadamente 80 % hasta aproximadamente 90 % p/p.

15 El polisorbato 20 puede estar presente a una concentración desde aproximadamente 1 % hasta aproximadamente 10 % p/p, preferiblemente desde aproximadamente 1 % hasta aproximadamente 5 % p/p, más preferiblemente a aproximadamente 2.0 % p/p.

20 Los conservantes adecuados para uso en las formulaciones de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, Kathon® CG/ICP (5-cloro-2-metil-1,2-isotiazol-3-ona/2-metil-2H-isotiazol-3-ona; Kathon es una marca registrada de Rohm and Haas Company y Kathon CG/ICP está disponible de Dow Chemicals), benzoatos, sorbato de potasio y combinaciones de los mismos.

Los agentes quelantes adecuados para uso en las formulaciones de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, EDTA, sales de EDTA, citratos, gluconatos y combinaciones de los mismos.

25 En algunas realizaciones, las composiciones pueden incluir tensioactivos adicionales, inhibidores del crecimiento de cristales, adherentes, esparcidores, penetrantes foliares, dispersantes, un inductor de la resistencia sistémica adquirida, agentes antiespumantes, conservantes, reguladores del pH, agentes de solubilización, un humectante, un tinte, protectores U.V. (ultravioleta), un vehículo u otros componentes que faciliten la producción, la estabilidad del almacenamiento, la aplicación de la manipulación del producto y la eficacia biológica.

30 La presente invención proporciona formulaciones acuosas y no acuosas muy estables para aplicaciones de pulverización foliar, empapado, en surcos y tratamiento de semillas.

A lo largo de la solicitud, las formas singulares "un", "una" y "el" incluyen una referencia plural a menos que el contexto dicte claramente lo contrario.

El término "cantidad eficaz" denota una cantidad que es suficiente para proporcionar el resultado buscado.

35 Como se utilizan en el presente documento, todos los valores numéricos que se relacionan con cantidades, porcentajes en peso y similares que se definen como "alrededor de" o "aproximadamente" cada valor particular denota el valor más o menos un 10 %. Por ejemplo, se debe entender que la frase "aproximadamente el 10 % p/p" abarca valores comprendidos entre el 9 % y el 11 % p/p. Por lo tanto, las cantidades dentro del 10 % de los valores reivindicados están abarcadas en el alcance de la invención.

40 Como se utilizan en el presente documento, los términos "con desde 5 hasta 6 moles de etoxilación" y "tiene desde 5 hasta 6 moles de etoxilación" se refieren cada uno a un fosfato de polioxietileno alquil éter con un grado de etoxilación de este rango exacto y no a un fosfato de polioxietileno alquil éter con un rango superpuesto (es decir fosfato de polioxietileno alquil éter con de 4 a 5 moles de etoxilación).

Estas realizaciones representativas no son en modo alguno limitativas y se describen únicamente para ilustrar algunos aspectos de la invención.

45 La invención se demuestra mediante los siguientes ejemplos representativos. Los siguientes ejemplos se ofrecen solo a modo de ilustración y no a modo de limitación.

Ejemplos

Ejemplo 1. Valoración de soluciones de sal de HCl ACC

Método

50 Cuando se agregó la sal de HCl ACC al agua hasta una concentración del 10 % p/p de ACC se determinó que el pH era de 1.0 ± 0.3 . A continuación la solución se valoró con cada una de las siguientes sustancias: hidróxido de sodio,

N,N dimetil etanolamina, trietanolamina, hidróxido de colina, dimetil amina y trietil tetramina de hidróxido de amonio para conseguir soluciones más básicas.

Resultados

Tras la valoración para conseguir una solución más básica se formaron precipitados en un rango de pH de 2.75 ± 0.3 a 8.5 ± 0.3 para cada una de las bases. La valoración posterior a un pH superior a 9.0 dio lugar a que todos los precipitados se disolvieran en la solución. De este modo, las soluciones de sal de HCl ACC son intrínsecamente inestables en un rango de pH de 2.75 a 8.5.

Ejemplo 2. Cribado de tensioactivos para preparar soluciones estables de sal de HCl ACC

Método

10 Se agregaron tensioactivos a la solución de sal de HCl ACC del Ejemplo 1 en las concentraciones indicadas en la Tabla 1. A continuación la solución se valoró con hidróxido de potasio para conseguir una solución más básica. Debido a la naturaleza exotérmica del proceso de valoración, ésta tuvo lugar en un baño de agua mantenido a una temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Tabla 1. Cribado de tensioactivos

Tensoactivo	Conc. (p/p)	Precipitados formados
Atlox® 4913 (copolímero en bloque no iónico)[Croda Inc.]	1 a 2.5 %.	SI
Brij® O20 (éter graso basado en polioxietileno vegetal derivado de alcohol cetílico) [Croda Inc.]	2.5 %	SI
Crodateric™ LIDP-LQ (alquilimino dipropionato de sodio) [Croda Inc.]	2.5 %	SI
Multitrope™ 1214 (fosfato de polioxietileno alquil éter con un grado de etoxilación de 4 a 5 moles) [Croda Inc.]	2.9 %	SI
Tween® 20 (polisorbato 20)	2.5 %	SI
Brij® O20 +	2.5 %	SI
Atlox® 4913	1 a 2.5 %.	
Crodafos™ D4A (fosfato de polioxietileno alquil éter con un grado de etoxilación de 5 a 6 moles) [Croda Inc.]	1.0 %	SI
Crodafos™ D4A (fosfato de polioxietileno alquil éter con un grado de etoxilación de 5 a 6 moles)	2.5 %	NO
Crodafos™ D4A(fosfato de polioxietileno alquil éter con un grado de etoxilación de 5 a 6 moles)	5.0 %	SI

15 Tras la valoración para conseguir una solución más básica, se formaron precipitados en un rango de pH de 2.75 ± 0.3 a 8.5 ± 0.3 para cada uno de los tensioactivos excepto, sorprendentemente, Crodafos™ D4A al 2.5 % p/p. La valoración posterior a un pH superior a 9.0 dio como resultado que todos los precipitados se disolvieran en la solución para cada una de las formulaciones. De este modo, los tensioactivos específicos a concentraciones específicas pueden estabilizar las soluciones de sal de HCl ACC. Además, se determinó que la adición de ácido etilendiaminotetraacético ("EDTA"), específicamente la sal de tetrasodio dihidratada de EDTA que tiene número CAS 10378-23-1, a una concentración de alrededor del 0.5 % p/p potenciaba sorprendentemente aún más la estabilidad de la solución.

20 Ejemplo 3. Preparación de formulaciones estables no acuosas de sal de HCl ACC

Método

Se preparó una formulación que contenía un 13.6 % de sal de HCl ACC, un 84.4 % de propilenglicol y un 2 % de Tween® 20.

ES 2 979 246 T3

Resultado

Sorprendentemente, la alta concentración de sal de HCl ACC era soluble en estos solventes no acuosos. Además, las formulaciones no acuosas de la presente invención permanecieron estables cuando se colocaron a 5 °C. De este modo, las formulaciones no acuosas específicas pueden estabilizar la sal de HCl ACC.

Las siguientes formulaciones de sal de HCl ACC de la presente invención se sometieron a estudios de bioeficacia:

5 Fórmula # 1 (Formulación 1)

13.6 % p/p	Sal de HCl ACC
2.5 % p/p	Crodafos™ D4A
4.95 % p/p	Hidróxido de potasio (45 % p/p)
0.1 % p/p	Kathon® CG/ICP
0.5 % p/p	EDTA
78.35 % p/p	Aqua
4.0	pH

Fórmula #2 (Formulación 2)

13.6 % p/p	Sal de HCl ACC
2.5 % p/p	Crodafos™ D4A
6.26 % p/p	Hidróxido de potasio (45 % p/p)
0.1 % p/p	Kathon® CG/ICP
0.5 % p/p	EDTA
77.04 % p/p	agua
8.2	pH

Fórmula # 3 (Formulación 3)

13.6 % p/p	Sal de HCl ACC
2.0 % p/p	Tween® 20
84.4 % p/p	Propilenglicol

Ejemplo 4. Ensayo de bioeficacia del cotiledón de algodón

Método

- 10 Como parte de los estudios de valoración de la sal de HCl ACC (véase el Ejemplo 1, anterior), se determinó el efecto del pH sobre el ACC. Esto se logró con soluciones de HCl de ACC o de ácido libre de ACC valoradas a los pH adecuados. Una vez preparadas, las soluciones se enmendaron con un 0.05 % (v/v) de un tensioactivo no iónico y se aplicaron por pulverización a la superficie adaxial de cotiledones de algodón de 10 días de edad utilizando un pulverizador de orugas. Además de las soluciones que contenían ACC, se probaron controles apropiados. Dos días (48 horas) después de la aplicación por pulverización, se retiraron los cotiledones de cada planta, se pesaron y se incubaron en viales de vidrio sellados durante 4 a 7 horas. La evolución de etileno en el espacio superior en los cotiledones se midió mediante cromatografía de gases utilizando métodos estándar.
- 15

Tabla 2. Efecto del pH de la solución y de la forma ACC en la producción de etileno (nL/g FW/hr) en cotiledones de algodón

Tratamiento	Producción de etileno (nL/g FW*/hr)	
	pH 2.5	pH 5.0
Control	0.7	0.7

250 ppm de HCl ACC	26.9	16.5
250 ppm de ácido libre de ACC	31.1	13.4
*FW: Peso fresco		

Resultados

En la Tabla 2, mostramos que el pH tiene un efecto significativo sobre la capacidad de generación de etileno de las soluciones de ACC y que este efecto es independiente de la forma del ACC. Una solución de HCl ACC a pH 2.5 generó un 65 % más de etileno que la misma solución a pH 5.0. Esta actividad generadora de etileno en función del pH se observó independientemente de si el ACC era el ácido libre o la forma de sal de HCl.

Ejemplo 5. Ensayo de bioeficacia del cotiledón de algodón

Método

Las Formulaciones 1 y 2 (Ejemplo 3, anterior) se diluyeron con agua hasta 500 ppm de ACC y se ensayaron como se muestra en el Ejemplo 4. Los controles contenían todos los excipientes de las formulaciones y tenían un pH de 7.5. En cambio, las soluciones de pulverización de las formulaciones 1 y 2 tenían un pH de 4.4 y 7.6, respectivamente. Cuarenta y ocho (48) horas después de la aplicación, se retiraron los cotiledones y se incubaron en viales sellados durante 4 a 7 horas. Luego de la incubación, se midió la producción de gas etileno de los cotiledones mediante cromatografía de gases.

15 Tabla 3. Efecto de la aplicación de la formulación de ACC en la producción de etileno por el algodón

Tratamiento	Etíleno (nL C2H4/g FW/hr)
Control	1.3
Formulación 1, 500 ppm de ACC	70.3
Formulación 2, 500 ppm de ACC	37.1

Resultados

Como se observa en la Tabla 3, las aplicaciones por pulverización de cualquiera de las dos formulaciones aumentaron significativamente la producción de etileno a partir de los cotiledones de algodón. En este estudio, el efecto del pH de la solución también es espectacular: la solución de pulverización de la formulación 1, con un pH de 4.4 produjo casi el doble de etileno que la solución de pulverización de la formulación 2 (pH 7.6). Este resultado confirma la función del pH de la solución como una propiedad importante en la bioeficacia del ACC en general y, en particular, de las formulaciones de sal de HCl ACC, como se muestra.

Ejemplo 6. Ensayo de fitotoxicidad

Método

Las formulaciones 1, 2 y 3 se diluyeron con agua hasta 1000 ppm de ACC y se agregó un tensioactivo no iónico de mezcla en tanque hasta una concentración efectiva del 0.5 % (v/v). La dilución de las formulaciones en agua desionizada produjo una ligera disminución del pH. Las soluciones de pulverización se aplicaron a plantas de caupí de 12 días de edad a una tasa de pulverización para garantizar una cobertura completa.

30 Resultados

No se observó fitotoxicidad en el caupí. De este modo, se ha probado que las formulaciones de sal de HCl ACC de la presente invención son seguras para las plantas.

Ejemplo 7. Ensayo de aclareo de frutos de manzana

Método

35 Las Formulaciones 1-3 se diluyeron con agua hasta 408 ppm de sal de HCl ACC (es decir el equivalente molar a 300 ppm de ácido libre de ACC) y se aplicaron a los frutos de manzana Gala cuando el diámetro medio del fruto era de 20 mm junto con el ácido libre de ACC a 300 ppm. Se dejó que las plantas de manzano alcanzaran el cuajado y se contaron los frutos cuajados y se compararon con un control no tratado. El cuajado de frutos se calculó como el número de frutos que cuajaron en una muestra de 100 racimos florales.

Tabla 4. Efecto de la actividad de la formulación de ACC sobre el aclareo de manzanas según se mide por el número de frutos que cuajan por cada 100 racimos florales.

Formulación ACC	Cuajado de frutos (frutos/100 racimos de flores)
Control	87
Ácido libre de ACC	70
Formulación 1	64
Formulación 2	63
Formulación 3	48

Resultado

Como se observa en la Tabla 4, el cuajado de los frutos se reduce en aproximadamente un 30-45 % con las formulaciones de la presente invención, en comparación con una reducción de sólo el 20 % con el equivalente molar de la forma de ácido libre. El aclareo después de la aplicación de las formulaciones 1-3 es mejor que el aclareo resultante de la aplicación de la solución acuosa del ácido libre de ACC a la misma concentración molar. De este modo, las formulaciones de sal de HCl ACC de la presente invención suponen una mejora para conseguir el aclareo de la fruta a partir de la solución acuosa de ácido libre de ACC.

Ejemplo 8. Ensayo de coloración de la uva roja

Método

Las formulaciones 1-3 y una solución acuosa de ACC libre se combinaron cada una por separado con ProTone® (20 % de ácido S-abscísico, sal de potasio) a una concentración de 200 ppm de ácido S-abscísico. Se combinó una solución acuosa de ACC libre de ácido a una concentración de 200 ppm mientras que las Formulaciones 1-3 se combinaron a una concentración de 272 ppm, lo que equivale a 200 ppm de ACC libre de ácido sobre una base molar. A cada solución de pulverización, se agregó un adyuvante de pulverización no iónico (Latron B-1956) a una concentración final del 0.05 % (v/v). A continuación, estas formulaciones se aplicaron a vides de uvas rojas de la variedad Flame Seedless en tres lugares diferentes de California. El efecto de las Formulaciones sobre la coloración de la uva se reporta en el número de manojo de uva de cada vid que alcanzaron un nivel comercialmente aceptable de color rojo, expresado como porcentaje del número total de manojos de cada vid.

Tabla 5. Efecto de la actividad de la formulación ACC sobre la coloración de las uvas de mesa Flame Seedless. Los datos se expresan como el porcentaje de manojos comercializables que cumplen los estándares de grado de color comercialmente aceptables al final de la temporada.

Formulación de ACC	Porcentaje de manojos comercializables		
	Localización 1	Localización 2	Localización 3
UTC	39	20	42
ProTone®	60	59	58
ProTone® + Ácido libre de ACC	78	52	75
ProTone® + Formulación 1	91	66	79
ProTone® + Formulación 2	83	65	75
ProTone® + Formulación 3	92	71	94

25

Resultado

Como se observa en la Tabla 5, en combinación con ProTone®, las Fórmulas 1-3 produjeron un aumento de la coloración de los racimos de uva comercializables (manojos) en comparación con las vides no tratadas y en comparación con las vides tratadas solo con ProTone®. Las vides tratadas con las Formulaciones 1-3 fueron numéricamente equivalentes o superiores a las vides tratadas con la solución acuosa de ácido libre de ACC. De este modo, las formulaciones experimentales de sal de HCl ACC de la presente invención fueron al menos equivalentes y

a menudo superiores a la solución acuosa de ácido libre de ACC. La Formulación 3 fue superior a la solución acuosa de ácido libre de ACC y a la Formulación 1 y la Formulación 2 en todos los casos.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación agrícola líquida que comprende la sal de clorhidrato de ácido 1-amino-1-ciclopropanocarboxílico (sal de HCl ACC) y propilenglicol y polisorbato 20.
2. Una formulación agrícola líquida no acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende:
 - 5 aproximadamente 5 % a aproximadamente 20 % p/p de sal de clorhidrato de ácido 1-amino-1-ciclopropanocarboxílico (sal de HCl ACC);
aproximadamente 60 % a aproximadamente 90 % de propilenglicol; y
aproximadamente 1 % a aproximadamente 5 % p/p de polisorbato 20,
en la que p/p denota peso por peso de la formulación y en la que "aproximadamente" se define como $\pm 10\%$ del valor modificado.
 - 10 3. La formulación de la reivindicación 2, en la que:
la sal de HCl ACC está presente en una concentración de aproximadamente 13.6 % p/p;
el propilenglicol está presente en una concentración de aproximadamente 84 % p/p; y
el polisorbato 20 está presente en una concentración de aproximadamente 2.0 % p/p.
 - 15 4. Una formulación agrícola líquida que comprende sal de clorhidrato de ácido 1-amino-1-ciclopropanocarboxílico (sal de HCl ACC) a una concentración de aproximadamente 5 % a aproximadamente 20 % p/p, un fosfato de polioxietileno alquil éter con un grado de etoxilación de 5 a 6 moles a una concentración de aproximadamente 2.5 % p/p y agua, en la que la formulación tiene un pH desde 2.75 ± 0.3 hasta 8.5 ± 0.3 y en la que p/p denota peso por peso de la formulación y en la que "aproximadamente" se define como $\pm 10\%$ del valor modificado.
 - 20 5. La formulación de la reivindicación 4, que comprende además ácido etilenodiaminetetraacético (EDTA).
 6. La formulación de la reivindicación 5, en la que:
la sal de HCl ACC está presente en una concentración de aproximadamente 13.6 % p/p;
el fosfato de polioxietileno alquil éter está en una concentración de aproximadamente 2.5 % p/p; y
el EDTA está presente en una concentración de aproximadamente 0.5 % p/p; y
25 el pH está a 4.0 ± 0.3 o 8.0 ± 0.3 .
 7. Un método para reducir la carga de los cultivos que comprende aplicar una cantidad eficaz de una formulación de cualquier reivindicación precedente a un árbol frutal, preferiblemente un manzano o un árbol de fruta de hueso.
 8. Un método para mejorar la coloración roja de la uva que comprende aplicar de forma conjunta a una planta de uva una cantidad eficaz de una formulación de cualquier reivindicación precedente y ácido S-abscísico.
 - 30 9. El método de la reivindicación 8, en el que la planta de uva es una variedad Flame Seedless.