

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-056304- -00000-0000

Fecha: 2012-04-04 08:33:20 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 87



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

TITULO: DERIVADOS QUE CONTIENEN ANTRAQUINONA COMO
PRODUCTOS AGRÍCOLAS BIOQUÍMICOS

SOLICITANTE: MARRONE BIO INNOVATIONS, INC.

DIRECCIÓN: 2121 Second Street Suite 107b, Davis, CA 95618, Estados
Unidos de América.

APODERADO: CARLOS R. OLARTE

BOGOTÁ 03 de Abril de 2012

P2012/000044



No. 12-056304- -00000-0000

Fecha: 2012-04-04 08:33:20
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 87

PETITORIO - FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD
PATENTE PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

P2012/000044

SOLICITUD DE:

1

☒

Patente de Invención.

☐

Patente de Modelo de Utilidad.

☒

Capítulo I.

☐

Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: MARRONE BIO INNOVATIONS, INC.

Dirección: 2121 Second Street Suite 107b,
Davis, CA 95618, Estados Unidos de América.

Nacionalidad o Domicilio: Estadounidense

Lugar de Constitución: Estados Unidos

Teléfono: _____

Fax: _____

E-mail: _____

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual _____

Número _____

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: CARLOS R. OLARTE

Dirección: Carrera 5 No. 34-03 Bogotá

Teléfono: 601-7700 Fax: 601-7799

E-mail: office@olartemoure.com

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual _____

Número 79.782.747Bta
TP 74.295

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: 1) HUANG, Huazhang; 2) CAMPBELL, Brian

Dirección: 1) 2674 Briscoe Place, Woodland, CA 95776 E.U.A.;
2) 375 Becerra Way, Davis, CA 95616 E.U.A.

Nacionalidad o Domicilio: 1) China; 2) Estadounidense

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2010/051359

Fecha Octubre 4, 2010

Publicación Internacional No. WO 2011/044055

Fecha Abril 14, 2011

6

Título (54) DERIVADOS QUE CONTIENEN ANTRAQUINONA COMO PRODUCTOS
AGRÍCOLAS BIOQUÍMICOS

Clasificación Internacional (51) A01N 65/06; A01N 25/02; A01P 3/00; A01P 7/00

Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

Octubre 5, 2009

(31) Número de Solicitud

61/248,878

9

Comprobante de pago No. 12-

Fecha Abril de 2012



ANEXOS



Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.



Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.



Poderes, si fuere el caso. Adjunto copia simple ver expediente No.



Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante. Declaración bajo la regla 4.17 (ii) del PCT.



Declaraciones.



Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).



Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).



Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).



Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.



De ser el caso, copia del contrato de acceso.



De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.



De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.



Arte final 12 x 12.



De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.



De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.



Otros. Búsqueda Internacional



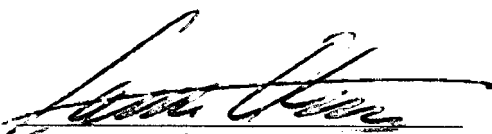
FIGURA CARACTERÍSTICA:



Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: CARLOS R. OLARTE

FIRMA:


C.C. 79.782.747 Btá T.P. 74.295

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 0033151

Bogotá D.C., Abril 03 de 2012 - 10:45:41

RECIBIDO DE : OLARTE MOURE & ASOCIADOS NI 830.122.870

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	455531716	02/04/2012	3.540.000.00

*** Conceptos Pagados ***

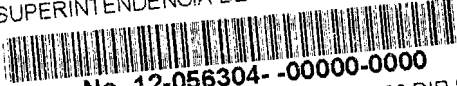
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	590.000.00	590.000.00
				\$590.000.00

SON: **QUINIENTOS NOVENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-056304- -00000-0000

Fecha: 2012-04-04 08:33:20 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 87

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

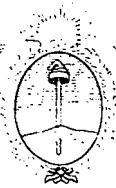
, Abril 3 de 2012 - 10:45:42

LEY 404 GCBA
LEGALIZACION
120202 056087

APOSTILLA
120202 124120



ACTUACION NOTARIAL
LEY 404



ISABEL MARTINEZ DIEGO
MATRICULA 4452
ESCRIBANA

N 014634245

12-22 32
02/02/2012

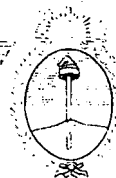
12-22 32
02/02/2012

1 FOLIO 41. PRIMERA COPIA. SUSTITUCION DE MANDATO.- DAGMAR MES-
2 SERER POR "MARRONE BIO INNOVATIONS, INC." A CARLOS REINALDO
3 OLARTE Y OTRO.- ESCRITURA NUMERO DIECISIETE. En la Ciudad de
4 Buenos Aires, Capital de la República Argentina, a dos de
5 febrero del año dos mil doce, ante mi, escribana autorizante,
6 comparece doña Dagmar MESSERER, soltera, mayor de edad, con
7 documento nacional de identidad n° 20.383.892, vecina de esta
8 Ciudad y de mi conocimiento, doy fe, así como que dice: Que
9 SUSTITUYE a favor de los señores CARLOS REINALDO OLARTE y/o
10 JUAN GUILLERMO MOURE PEREZ, para que lo ejerzan conjunta, se-
11 parada e indistintamente, el mandato otorgado por "MARRONE BIO
12 INNOVATIONS, INC." domiciliada en 2121 Second St. Suite 107B,
13 Davis, CA 95618, Estados Unidos de América, transcripto por
14 escritura n° 15 de fecha 1 de febrero de 2012, ante mi, al fo-
15 lio 35 de este mismo Registro, que en primera copia tengo a la
16 vista, doy fe, y copiada dice: "FOLIO 35. PRIMERA COPIA.
17 TRANSCRIPCION DE MANDATO.- "MARRONE BIO INNOVATIONS, INC." A
18 GERARDO MESSERER Y OTROS. ESCRITURA QUINCE. En la Ciudad de
19 Buenos Aires, Capital de la República Argentina, a primero de
20 febrero del año dos mil doce, ante mi, escribana autorizante,
21 comparece doña Dagmar MESSERER, soltera, mayor de edad, con
22 documento nacional de identidad n° 20.383.892, vecina de esta
23 Ciudad y de mi conocimiento, doy fe, así como que dice: Que
24 para su TRANSCRIPCION en el protocolo de este Registro, me en-
25 trega un poder otorgado por MARRONE BIO INNOVATIONS, INC. do-



N 014634245

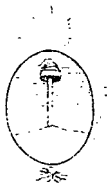
miciliada en 2121 Second St. Suite 107B, Davis, CA 95618, Es- 26
tados Unidos de América, el que en su original con su corres- 27
pondiente traducción y legalización, tengo a la vista, doy fe, 28
y copiado dice: "PODER. Los abajo firmante/s Marrone Bio Inno- 29
vations, Inc. domiciliados en 2121 Second St. Suite 107B, Da- 30
vis, CA 95618, Estados Unidos de América, declaran por el pre- 31
sente otorgar a Gerardo MESSERER y/o Dagmar MESSERER y/o Karen 32
MESSERER y/o MOELLER & CO. S.A. indistintamente poder general 33
amplio y suficiente para recabar de las autoridades argenti- 34
nas, sud y centroamericanas así como mexicanas que correspon- 35
dan, la obtención de patentes de invención, el registro y la 36
renovación de marcas y modelos y/o derechos de propiedad inte- 37
lectual y/o nombres de dominio, a cuyo efecto los faculta/n 38
para llevar a cabo ante dichas autoridades todas las gestiones 39
necesarias al objeto indicado, presentar solicitudes, formular 40
descripciones, oposiciones, protestos, declaraciones, apela- 41
ciones y reclamos, oblar impuestos, justificar explotaciones, 42
solicitar testimonios, aceptar transferencias, recibir docu- 43
mentos y valores, percibir y hacer cuanto fuere necesario ante 44
las autoridades administrativas de cualquier orden. Por otra 45
parte, les confieren mandato para que en su nombre y represen- 46
tación puedan iniciar y proseguir cualquier juicio que actual- 47
mente los que suscriben tengan o en el futuro tuvieran en la 48
República Argentina, en Sudamerica, Centroamérica y México, 49
con motivo de su nombre, marcas de fábrica o de comercio, pa- 50



ISABEL MARTINEZ DIEGO
MATRICULA 4052
ESCRIBANA

N 014634246

1 tentes de invención y modelos y/o de sus derechos de propiedad
2 intelectual que actualmente posean o adquieran en lo sucesivo,
3 promover juicios de cualquier jurisdicción, criminales, co-
4 rreccionales, civiles o comerciales contra los falsificadores,
5 usurpadores o imitadores y contra los tenedores de artículos
6 que infrinjan su nombre, marcas o patentes de invención, se-
7 guir los juicios por oposición u otros en que fueran parte co-
8 mo actores o demandados, defender el nombre, las marcas, pa-
9 tentes y modelos y/o derechos de propiedad intelectual y/o
10 nombres de dominio, haciendo las protestas del caso o diciendo
11 de nulidad. Al efecto, podrán presentarse con escritos, quere-
12 llas, pedidos, y lo que fuere necesario ante cualquier autori-
13 dad judicial, presentar testigos, documentos y demás justifi-
14 cativos, rendir pruebas de cualquier especie, pedir nombra-
15 mientos de peritos, pedir y absolver posiciones, asistir a
16 juicios verbales, declinar y prorrogar de jurisdicción, ta-
17 char, recusar, apelar, transar, someter a arbitraje o media-
18 ción, hacer renunciaciones, exigir y dar cauciones, pedir embargos
19 preventivos, definitivos o inhibiciones y su levantamiento,
20 pedir la venta de los bienes de los deudores, solicitar y ob-
21 tener el cumplimiento de sentencias, prestar juramentos, decir
22 de nulidad, desistir, percibir, otorgar recibos y en general
23 practicar todos los actos y diligencias que sean precisos al
24 desempeño de este mandato. Podrán asimismo sustituir el pre-
25 sente poder en todo o en parte. En relación a Brasil, este po-



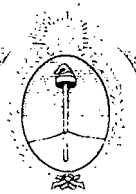
N 014634246

der incluye recibir citaciones, intimaciones, notificaciones 26
en dicho país conforme el articulo 217 de la Ley Brasileira 27
9279/96 y/o hacer substituciones a otros abogados / agentes 28
brasileros con facultad para recibir dichas citaciones, inti- 29
maciones, notificaciones. Dado y firmado en Davis, CA on 16th 30
day of November, 2011. Sigue una firma ilegible, Pamela Marro- 31
ne, CEO and Founder, Marrone Bio Innovations, Inc." "TRADUC- 32
CIÓN PUBLICA. Consta PODER de Marrone Bio Innovations, Inc con 33
dirección en 2121 Second St. Suite 107B, Davis, CA 95618, Es- 34
tados Unidos de América. Pamela Marrone, Gerente General y 35
fundadora, Marrone Bio Innovations, Inc. Firma ilegible. DO- 36
CUMENTO ADJUNTO. ESTADO DE CALIFORNIA. SECRETARIA DE ESTADO. 37
APOSTILLA. (Convención de la Haya del 5 de Octubre 1961). 1. 38
País. ESTADOS UNIDOS DE AMERICA. Este documento público: 2.- 39
ha sido firmado por Laura Christensen. 3. en su carácter de 40
Notario Público, Estado de California. 4. lleva el sello de 41
Laura Christensen, Notario Publico, Estado de California. Cer- 42
tificado en: 5. Sacramento, California. 6. el 15 de Diciembre 43
2011. 7. por Secretario de Estado. Estado de California. 8. 44
Nro. 33296. 9.- Sello. Hay un sello que lee El gran sello del 45
Estado de California. 10.- Firma: Hay una firma ilegible. Esta 46
Apostilla solo certifica la autenticidad de la firma y el car- 47
go del funcionario público que ha firmado el documento público 48
y, en caso de que corresponda, la identidad del sello o estam- 49
pa que lleva el documento público. Esta Apostilla no certifica 50

7



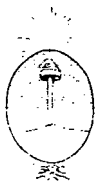
ACTUACION NOTARIAL
LEY 404



N 014634247

la autenticidad del documento subyacente para el cual fue emi-
tido. Esta Apostilla no es válida para uso en cualquier lugar
de Estados Unidos de América, sus territorios o posesiones.
Para verificar la emisión de esta Apostilla, remitirse a
www.sos.ca.gov/business/notary/apostille-search/ DOCUMENTO AD-
JUNTO. ADMISIÓN. Estado De California. Condado de (en manus-
crito) Yolo. El (en manuscrito) 16 de Noviembre 2011, ante mí,
(en manuscrito) Laura Christensen, Notario Público. Compareció
personalmente PAMELA MARRONE (en manuscrito), quien ha probado
satisfactoriamente ante mí ser la persona cuyo nombre se sus-
cribe con la pertinente evidencia y confirmó haber firmado en
su capacidad autorizada y que a través de su firma en el ins-
trumento la persona o la entidad en representación de quién ha
actuado, ejecuto el documento. Certifico bajo pena de falso
testimonio bajo las leyes del Estado de California que lo que
antecede es verdadero y correcto. FIRMO Y ESTAMPO SELLO OFI-
CIAL. Sello que lee Laura Christensen. Matricula 1880375, No-
tario Público, Condado de Yolo, Matricula vence 15 Marzo 2014.
Firma ilegible. OCIONAL. Descripción del documento adjunto:
PODER. Fecha del documento. 16 de Noviembre 2011. Número de
páginas 1. Otros firmantes del mencionado arriba: Capacidad
del firmante. Nombre del firmante Pamela Marrone. Gerente Ge-
neral. ES TRADUCCION FIEL DEL DOCUMENTO ADJUNTO QUE HE TENIDO
ANTE MI, DEL IDIOMA INGLES AL CASTELLANO, Y AL CUAL ME REMITO
A LOS 15 DIAS DEL MES DE DICIEMBRE DE DOS MIL ONCE. Sigue una

6



N 014634247

firma ilegible. Hay un sello que dice: PAOLA A. CORIGLIANO
TRADUCTORA PUBLICA INGLES Mat. T° XV - F° 144 Cap. Fed. In-
scrip. C.T.P.C.B.A. N° 5326. Sigue la legalización de la firma
de la Traductora Paola Andrea Corigliano realizada por el Co-
legio de Traductores Públicos de la Ciudad de Buenos Aires. ES
COPIA FIEL, doy fe. LEIDA que le es, así la otorga y firma an-
te mi, doy fe. Dagmar Messerer.- Hay un sello. Ante mí:
I.Martinez Diego. Concuerta con su escritura matriz que pasó
ante mi al folio 35 del Registro 2011 a mi cargo, doy fe. Para
los apoderados expido la presente primera copia en tres sellos
de actuación notarial números N 014634242 correlativos al pre-
sente, los que firmo y sello en el lugar y fecha de su otorga-
miento. Está mi firma y sello." ES COPIA FIEL, doy fe, LEIDA
que le es, así la otorga y firma ante mi, doy fe. DAGMAR MES-
SERER.- Hay un sello. Ante mí: I.MARTINEZ DIEGO. CONCUERDA con
su escritura matriz que pasó ante mi al folio 41 del Registro
2011 a mi cargo, doy fe. PARA LOS APODERADOS expido la presen-
te PRIMERA COPIA en tres sellos de actuación notarial números
N 014634245 correlativos al presente, los que firmo y sello en
el lugar y fecha de su otorgamiento. *Se buenas padidos - Vale -*

ISABEL MARTÍNEZ DIEGO
MATRICULA 4452
ESCRIBANA



L 010629434

EL COLEGIO DE ESCRIBANOS de la Ciudad de Buenos Aires, Capital Federal de la República Argentina, en virtud de las facultades que le confiere la ley orgánica vigente, LEGALIZA la firma y sello del escribano ISABEL MARTINEZ DIEGO

obrantes en el documento anexo, presentado en el día de la fecha bajo el N° 120202056087/1 La presente legalización no juzga sobre el contenido y forma del documento.

Buenos Aires, Jueves 2 de Febrero de 2012




ESCRIBANA IZABELA BILLORDO
COLEGIO DE ESCRIBANOS
CONSEJERA



REPÚBLICA ARGENTINA

MINISTERIO *de*
RELACIONES EXTERIORES
COMERCIO INTERNACIONAL Y CULTO

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: REPÚBLICA ARGENTINA
El presente documento público DE LEGALIZACIÓN
2. Ha sido firmado por LUZBELIA BILLORDO
3. Quien actúa en calidad de CONSEJERA
4. Lleva el sello/timbre del COLEGIO DE ESCRIBANOS DE LA CIUDAD DE BUENOS AIRES.
5. En LA CIUDAD DE BUENOS AIRES 6. El día 02/02/2012
7. Por EL COLEGIO DE ESCRIBANOS DE LA CIUDAD DE BUENOS AIRES
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES, COMERCIO INTERNACIONAL Y CULTO (Convenio 02/09/2003).
8. Bajo el Número: 120202124128
9. Sello/Timbre: 10. Firma: 



10. Firma

Esc. NATALIA R. IAPALUCCI
COLEGIO DE ESCRIBANDOS
CONSEJERIA

[illegible]

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
14 April 2011 (14.04.2011)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2011/044055 A3

(51) International Patent Classification:

A01N 35/06 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)
A01N 25/02 (2006.01) A01P 7/00 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2010/051359

(22) International Filing Date:

4 October 2010 (04.10.2010)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

61/248,878 5 October 2009 (05.10.2009) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **MAR-
RONE BIO INNOVATIONS, INC.** [US/US]; 2121 Sec-
ond Street Suite 107b, Davis, CA 95618 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **HUANG,
Huazhang** [CN/US]; 2674 Briscoe Place, Woodland, CA
95776 (US). **CAMPBELL, Brian** [US/US]; 375 Becerra
Way, Davis, CA 95616 (US).

(74) Agent: **AGRIS, Cheryl, H.**; PO Box 8495, Pelham, NY
10803 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted
a patent (Rule 4.17(ii))

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

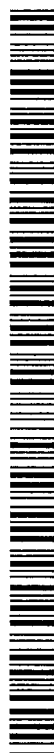
— before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments (Rule 48.2(h))

(88) Date of publication of the international search report:

18 August 2011

(54) Title: ANTHROQUINONE CONTAINING DERIVATIVES AS BIOCHEMICAL AGRICULTURAL PRODUCTS

(57) Abstract: Formulations containing anthraquinone derivatives with increased effectiveness as pesticides are provided. These formulations may comprise (a) a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests; (b) one or more C2- C7 alcohols, or glycols or lactones; and (c) one or more surfactants selected from the group consisting of a sulfate, ethoxylated fatty acid esters wherein said alcohols and surfactants are present in amounts effective to stability said preparation. Also provided are methods of using these formulations as pesticides.



WO 2011/044055 A3

powdery mildew-infected cucumber plants correlates with the induction of chalcone synthase and chalcone isomerase, *Physiol. Molec. Plant Pathol.* 2002, 61, 121-132].

Physcion and emodin are the major bioactive anthraquinone derivatives in Milsana® that is verified in our laboratory by bioassay-guided fractionation. Glycoside derivatives of

5 physcion and emodin are the minor for the activity. Numerous other studies in the agricultural field have shown that many anthraquinone derivatives displayed strong bioactivities such as antifungal, antifeedant, antimicrobial, molluscicidal activity [S. K. Agarwal, S. S. Singh, S. Verma, S. Kumar, Antifungal activity of anthraquinone derivatives from *Rheum emodi*, *J. Ethnopharmacol.* 72 (2000) 43–46S; J. D. D. Tamokoua, M. F. Tala, 10 H. K. Wabo, J. R. Kuiatea, P. Tane, Antimicrobial activities of methanol extract and compounds from stem bark of *Vismia rubescens*, *J. Ethnopharmacol.*, 2009, in press; G.N. Krishnakumari, B. Bhuvaneswari, I. R. Swapna, Antifeedant activity of quinones from *Ventilago madaraspata*, *Fitoterapia*, 72 (2001) 671-675; Y. Liu, F. Sporer, M. Wink, J. Jourdan, R. Henning, Y. L. Li and A. Ruppel, Anthraquinones in *Rheum palmatum* and 15 *Rumex dentatus* (Polygonaceae), and phorbol esters in *Jatropha curcas* (Euphorbiaceae) with molluscicidal activity against the schistosome vector snails *Oncomelania*, *Biomphalaria* and *Bulinus*, *Tropical Medicine and International Health*, 1997, 2(2), 179-188]. Synergism also exists in the interaction of these compounds such as in the interaction between physcion and chrysophanol [X.-J., Yang, L.-J., Yang, S.-N., Wang, D.-Z., Yu, H.-W., 20 Ni, Synergistic interaction of physcion and chrysophanol on plant powdery mildew, *Pest Manag Sci* 63:511–515 (2007)].

To protect the environments, Milsana®, a product derived from *Reynoutria sachalinensis*, was formulated as a water-based Suspension Concentrate (SC), registered as a biochemical pesticide (US 4,863,734 Process for combating fungi; US 5,989,429, 25 Processes for forming stabilized biochemical agricultural products). Milsana® is a very effective product for the control of mildew. However, two of the major problems that prevent it as a good commercial pesticide product are industrial reproducibility and the instability of the formulation. Reproducibility of making such a formulation is poor in industry. Because many chemicals in the extracts such as chlorophylls and anthraquinone 30 derivatives are hydrophobic compounds, these compounds can aggregate together to form bigger particles as time passes by. Multiple difficulties are associated with such large particles. They are difficult to dissolve in water. Additionally, effective concentration of active ingredients in the application solution is decreased, resulting in worse efficacy; the

big particles also can stick to the spraying containers and it is difficult to wash away with water. The big particles can even block the nozzles.

BRIEF SUMMARY OF THE DISCLOSURE

Disclosed herein are formulations of anthraquinone derivatives as biochemical
5 agricultural products for use against plant pests, particularly plant phytopathogens such as plant pathogenic bacteria, fungi, insects, nematodes and/or as a molluscicide, as well as the use of pre- and post-emergence herbicide against weeds. In a particular embodiment, the anthraquinone derivative (s) used in compositions and methods disclosed herein is (are) the major active ingredients or one of the major active ingredients.

10 In particular, provided is a formulation comprising (a) a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests; (b) one or more C2-C7 aliphatic alcohols or glycols and lactones, (c) one or more surfactants selected from the group consisting of a sulfate, ethoxylated fatty acid esters and optionally at least one of an antifreeze or a carrier which may be used to modulate phytopathogenic infection in a plant.
15 The formulation may be in the form of a liquid (concentrate or ready to use), emulsion or solid.

In a particular embodiment, the formulation comprises a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests dissolved in hexanol and ethanol and further comprises sodium lauryl sulfate and calcium propionate. The
20 anthraquinone derivative may be present in an amount of about 0.001% to 45%, hexanol may be present in the amount of about 0.1% to 10%, ethanol may be present in the amount of about 0.1% to 20%, sodium lauryl sulfate may be present in the amount of about 0.01% to 15%, and calcium propionate may be present in the amount of about 0.001% to 10%.

In yet another particular embodiment, the formulation comprises (a) a preparation
25 comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests; (b) hexanol; (c) sodium lauryl sulfate; (d) 2-[2-[3,4-bis(2-methoxyethoxy)oxolan-2-yl]-2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl hexadecanoate; (e) calcium propionate; (f) propylene glycol and (g) water and is optionally in the form of a microemulsion. Anthraquinone may be present in an amount of about 0.001% to 45%, hexanol is present in the amount of about
30 0.1-10%, 2-[2-[3,4-bis(2-methoxyethoxy)oxolan-2-yl]-2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl hexadecanoate is present in the amount of 0.1-35%, propylene glycol is present in the amount of about 1% to 8%, sodium lauryl sulfate is present in the amount of about 0.01% to

15% and calcium propionate is present in the amount of about 0.001% to 10%. The invention further provides an aqueous formulation comprising (a) a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests; (b) one or more bases; (c) one or more water miscible co-solvents. The preparation of (a) may be present in
5 an amount of about 0.01-45% by weight; the base is present in an amount of about 0.1-10%; the co-solvent is present in the amount of 0.1% to 30%.

In a particular embodiment, the formulation comprises said derivative, a glycol (e.g., propylene glycol), an organic acid (e.g., formic acid), a base (e.g., sodium hydroxide or sodium carbonate). The preparation may be present in an amount of about 0.01 to about
10 45% by weight; the base is present in an amount of about 0.1% to 5%; propylene glycol is present in the amount of about 0.1% to 8% and organic acid is present in the amount of about 0.1% to 5%.

In a particular embodiment, formulations include but are not limited to water-based formulations such as suspension concentration (SC), microemulsion (ME), nanoemulsion
15 (NE), soluble liquid (SL), ready-to-use (RTU), emulsion in water (EW), microencapsulated or nano-encapsulated formulations. It also includes oil-based formulations such as emulsifiable concentrate (EC), and powder formulations such as water-soluble powder (WSP), water dispersible granules (WDG) or water dispersible tablets (WGT).

In yet another particular embodiment, the formulation further comprises an
20 antimicrobial agent which may be a chemical pesticide and/or biopesticide.

Also provided are methods of using the formulations set forth hereinabove for modulating phytopathogenic infection (e.g., fungus or bacteria) in a plant comprising applying to the plant and/or seeds thereof and/or substrate used for growing said plant an amount of the formulations disclosed herein effective to modulate said phytopathogenic
25 infection.

The use of (a) a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests; (b) one or more C2-C7 aliphatic alcohols, or C2-C7 glycols or C2-C7 lactones and (c) one or more surfactants selected from the group consisting of a sulfate for the preparation of a formulation for use against plant pests or
30 alternatively use of (a) a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests; (b) one or more bases; (c) one or more water miscible co-solvents for the preparation of a formulation for use against plant pests is provided.

In a particular embodiment, provided are methods of using the formulations set forth hereinabove to modulate infestation of plant pests in soil by applying to the soil an amount of the formulations set forth hereinabove effective to modulate said plant pest infestation.

The formulations set forth above and disclosed herein can be used simultaneously
5 with an anti-microbial agent such as a biopesticide or chemical pesticide in a tank mix or in a program (sequential application called rotation) with predetermined order and application interval during the growing season. Thus, also provided is a combination comprising the formulation set forth above and the anti-microbial agent.

Alternatively, the formulations set forth above may further comprise an anti-
10 microbial agent. In a particular embodiment, the antimicrobial agent is present in the amount of about 0.001% to about 10% by weight.

Formulations and combinations comprising the ingredients set forth above as well as anti-microbial agents may also be used to modulate infestation of plant pests on plants and/or soil and modulating phytopathogenic, fungal and bacterial infection.

15

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Where a range of values is provided, it is understood that each intervening value, to the tenth of the unit of the lower limit unless the context clearly dictates otherwise, between the upper and lower limit of that range and any other stated or intervening value in that
20 stated range is encompassed within the invention. The upper and lower limits of these smaller ranges may independently be included in the smaller ranges is also encompassed within the invention, subject to any specifically excluded limit in the stated range. Where the stated range includes one or both of the limits, ranges excluding either both of those included limits are also included in the invention.

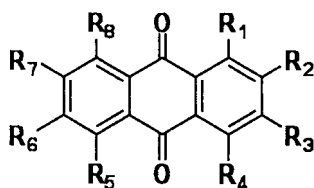
25 Unless defined otherwise, all technical and scientific terms used herein have the same meaning as commonly understood by one of ordinary skill in the art to which this invention belongs. Although any methods and materials similar or equivalent to those described herein can also be used in the practice or testing of the present invention, the preferred methods and materials are now described.

30 It must be noted that as used herein and in the appended claims, the singular forms "a," "and" and "the" include plural references unless the context clearly dictates otherwise. For example, "a fungus" also encompasses "fungi".

As defined herein, the term “modulate” is used to mean to alter the amount of phytopathogenic, bacterial or fungal infection, plant pest infestation or rate of spread of phytopathogenic bacterial or fungal infection or plant pest infestation.

5 Anthraquinone Derivatives

Anthraquinone derivatives include but are not limited to physcion, emodin, chrysophanol, ventiloquinone, emodin glycoside, chrysophanol glycoside, physcion glycoside, 3, 4-dihydroxy-1-methoxy anthraquinone-2-carboxaldehyde, damnacanthal. These derivatives share a similar structure as follows:



Where R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 and R8 are hydrogen, hydroxyl, hydroxylalkyl, halogen, carboxyl, alkyl, alkyoxyl, alkenyl, alkenyloxyl, alkynyl, alkynyloxyl, heterocyclyl, aromatic, or aryl group, sugars such as glucose;

In a particular embodiment, the invention is directed to anthraquinone derivatives that are contained in extracts derived from plant families including but not limited to Polygonaceae, Rhamnaceae, Fabaceae, Asphodelaceae, and Rubiaceae. These compounds can be isolated or obtained from any part of plants such as leaf, stem, bark, root and fruits. Plant materials can be wet and dry, but preferably dry plant materials. To meet the biochemical agricultural products, solvents and processes that are used in the extraction and purification must meet the requirements of National Organic Program (NOP) [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, cited on July 20, 2009].

In a more particular embodiment, the plant extract is derived from a member of the Polygonaceae family. As defined herein, “derived from” means directly isolated or obtained from a particular source or alternatively having identifying characteristics of a substance or organism isolated or obtained from a particular source. In a particular embodiment, extract in said combination contains at least one anthraquinone derivative such as physcion and optionally emodin. Members of the Polygonaceae family include but are not limited to *Acetosella*, *Antigonon*, *Aristocapsa*, *Bilderdykia*, *Brunnichia*, *Centrostegia*, *Chorizanthe*, *Coccoloba*, *Coccolobis*, *Coccolobo*, *Corculum*, *Dedeckera*, *Delopyrum*, *Dentoceras*, *Dodecahema*, *Emex*, *Eriogonum*, *Fafopyrum*, *Fagopyrum*,

Fallopia, *Gilmania*, *Goodmania*, *Harfordia*, *Hollisteria*, *Koenigia*, *Lastarriaea*, *Mucronea*, *Muehlenbeckia*, *Nemacaulis*, *Oxyria*, *Oxytheca*, *Perscarioa*, *Persicaria*, *Pleuropterus*, *Podopterus*, *Polygonella*, *Polygonum*, *Pterostegia*, *Rheum*, *Rumex*, *Ruprechtia*, *Stenogonum*, *Systemotheca*, *Thysanella*, *Tovara*, *Tracaulon*, *Triplaris* and even more particular embodiment, the extract may be derived from a *Reynoutria* (alternately referred to as *Fallopia*) sp or *Rheum species*. In a most particular embodiment, the extract is derived from *Reynoutria sachalinensis*.

In yet a more particular embodiment, percent concentration of anthraquinone derivatives in these formulations follows a range of between 0.001 to 99.99%. In a specific embodiment, the concentration range is between about 0.01 to 95%. The concentration is preferably between about 0.01% to about 45%.

Anthraquinone derivatives naturally exist in some plants, fungi, lichens, and insects. As noted above, in plants, they are present the different families such as Polygonaceae, Rhamnaceae, Fabaceae, Asphodelaceae, Rubiaceae and others [Subash C. Verma, Narendra P. Singh, Arun K. Sinha, Determination and locational variations in the quantity of hydroxyanthraquinones and their glycosides in rhizomes of *Rheum emodi* using high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1097 (2005) 59–65]. Anthraquinone derivatives widely distribute different plant tissues such as leaf, stem, bark, root and fruits. Physcion, as an example, exists in many herbs such as Chinese gooseberry (or Kiwi fruit, *Actinidia chinensis* Planch), abrus herb (*Abrus Cantoniensis* Hance), shan ma gen (*Boehmeria tricuspidis* Hance), coffee senna seed (*Cassia occidentalis* L.), cassia seed (or seed of sickle senna *Cassia obtusifolia* L.), senna leaf (*Cassia angustifolia* Vahl.), leaf of ringworm senna (*Cassia alata* L.), common dysosmatis rhizome and Root (*Dysosma versipellis* Hance), bai ba jiao lian (*Dysosma majorensis* Gagnep.), herb of tree clubmoss (*Lycopodium obscurum* L.), medicinal indian mulberry (*Morinda officinalis* How), root of thatch screwpine (*Pandanus tectorius* Soland), he shou wu (*Polygonum multiflorum* Thunb), ji xue qi (*Polygonum amplexicaule*), xue san qi (*Rheum likiangense* San.), xi zang suan mo (*Rumex patientia* L.), mao mai suan mo (*Rumex gmelini* Turcz.), niu she cao (*Rumex dentatus* L.), suan mo (*Rumex acetosa* L.), hu zhang (*Polygonum Cuspidatum*), tu da huang (*Rumex obtusifolius* L.), ta huang (*Rheum nodile* Hook.), yang ti (*Rumex japonicus* Houtt.), root of oriental buckthorn (*Rhamnus crenata* Sieb.), qian cao (*Rubia cordifolia* L.), da feng yao (*Rhamnus napelensis* Wall.), stem of sargentgloryvine (*Sargentodoxa cuneata*

Oliv.), snow lotus herb (*Saussurea laniceps* Hand.) and so on [Chinese herb database <http://www.tcmliib.com/> cited on July 20, 2009].

Anthraquinone derivatives can be extracted from plant materials by any inorganic or organic solvents which are allowed to use by National Organic Programs

[<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, cited on July 20, 2009]. For example, these materials can be ground and then extracted with a base solution, then acidified by an acid solution and finally extracted by organic solvents such as ethyl acetate, butanol; or ground materials can be directly extracted with organic solvents such as ethanol, or ethyl acetate; or any other method and their combination to extract anthraquinone derivatives from plant materials. The extraction solution is then concentrated or dried under vacuum with an appropriate temperature such as 20-100 °C, preferred to 30-70 °C.

FORMULATIONS

Depending on extraction methods, extracts containing anthraquinone derivatives may include from very water soluble compounds (e.g., free sugars, glycosides, acids, amine acids and others) to very hydrophobic compounds (e.g., chlorophylls, long chain fatty acids, anthraquinone derivatives and others). The physical properties of these extracts may lead to problems for traditional oil-based formulations because hydrophilic compounds cannot dissolve in oil, but in water, and hydrophobic compounds cannot dissolve in water, but in oil. Only extracts obtained with hydrophobic solvents such as ethyl acetate or butanol are suitable for oil-based formulations such as emulsifiable concentrate (EC). Therefore, powder and water-based formulations are the best choice for any extracts. Water-based formulations include suspension concentration (SC), microemulsion (ME), nanoemulsion (NE), soluble liquid (SL), emulsion in water (EW), ready-to-use (RTU) and microencapsulate or nano-encapsulate formulation. Powder formulations include but are not limited to water soluble powder (WSP), water dispersible granules (WDG) and water dispersible tablet (WGT). To easily compare with Milsana® SC, dry ethanol extract powders of giant knotweed *Polygonum sachalinense* is used in all following formulation examples.

Suspension concentrate

Suspension concentrate (also referred to as “SC”) is defined as a stable suspension of solid particulate active ingredients in a liquid intended for dilution with water before use.

The formulation may contain active ingredient, antifreeze, dispersant, stabilizer, water and others such as antimicrobial, antifoaming ingredients.

Physcion and emodin are the major technical active ingredients in dry ethanol extract powders of giant knotweed *Polygonum sachalinense*. Their melting points are over 200 °C and they are very stable in water. Therefore, based on active ingredients, knotweed ethanol extract is suitable for SC formulation.

Water-miscible organic solvents could help to dissolve some of hydrophobic compounds and solved problems about the aggregation or big particles. Basically, all water-miscible solvents from allowed substance lists in NOP [http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop, cited on July 20, 2009] is possible unless phytotoxicity is shown at the highest recommended application rate. Such solvents include but are not limited to alcohols, which may include but are not limited to C2-C7 aliphatic alcohols (e.g., ethanol, isopropanol, glycols (e.g., propylene glycols), acids (e.g., acetic acid, propanoic acid) and lactones (e.g., gamma-butyrolactone). The maximal percent content of the water-miscible organic solvent in SC should allow maximal hydrophobic compounds to dissolve, but not produce phytotoxicity at the highest recommended application rate. The active ingredient in such a formulation follows a range of 0.001% to 90%, preferably 0.01% to 45%.

The preparation may be optimized by adjusting ethanol amount. Percent weight of ethanol was investigated at 1, 2, 4, 6, 8 and 10% in the final formulation. Based on physical properties of final formulations such as suspended particle size and precipitation, the formulation with 10% (W/W) ethanol was the best formulation.

Microemulsions

A microemulsion (also referred to as “ME”) is a thermodynamic stable emulsion that is clear because the individual droplets of the dispersed phase are less than 100 nanometers in diameter. The composition of ME generally consists of active ingredients, antifreeze, co-solvent, surfactants, water and others such as antimicrobial agents. The active ingredient(s) for such a formulation is (are) within a range of 0.1-50%, preferably 1-30%.

Antimicrobial agents can prevent microorganisms from growing in the ME during storage. Any chemical listed in allowed substance in NOP [http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop, cited on July 20, 2009] is suitable for such purpose. For example, bicarbonate salts, carbonate salts, propionate salt, sorbate salt,

benzoate and so on. The amount of the antimicrobial agents follows a range of 0.1 to 15%, preferably 2-10%. The antimicrobial agent may be a chemical pesticide and in particular may a multi-site non-inorganic, chemical fungicide selected from the group consisting of chloronitrile, quinoxaline, sulphamide, phosphonate, phosphite, dithiocarbamate, chloralkythios, phenylpyridin-amine, cyano-acetamide oxime. Alternatively, the chemical pesticide may be an insecticide or antibacterial agent that includes but is not limited to carbamates, organophosphates, cyclodiene organochlorides, phenylpyrazoles, pyrethroids, pyrethrins, neonicotinoids, nitroguanadines, nicotine, Spinosyn, glycosides, juvenile hormone analogues and other insect growth regulators, pyridine azomethine, pyridine carboxamide, tetrazine, thiazolidinone, 2,4-diphenyloxzoline derivatives, organotin, pyrrole, buprofezin, hydramethylnon, naphthoquinon derivatives, pyridazinone, phenoxypyrazole, tetroneic acid, carbazate, rotenone, organochlorine-diphenylaliphatics. The antimicrobial agent may be a biopesticide derived from a microorganism such as Streptomyces, Burkholderia, Trichoderma, Gliocladium or may be a natural oil or oil-product having fungicidal and/or insecticidal activity (e.g., paraffin oil, tea tree oil, lemongrass oil).

Antifreezes are generally alcohols (e.g., isopropanol, butanol, glycerin or glycols such as propylene glycol), and sugars (e.g., glucose), which are listed in allowed substance in NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, cited on July 20, 2009]. Antifreezes may further comprise any chemical with low toxicity, especially natural chemicals, are suitable for this purpose. The percent content of antifreezes in ME depends on chemical properties, generally at a range of 0.1-15%, preferably at a range of 2-8%.

Co-solvents help to dissolve the active ingredients. They are generally alcohols including but not limited to C2-C7 aliphatic alcohols (e.g., ethanol, isopropanol, butanol, hexanol), ketones and esters (e.g., glyceryl triacetate, gamma-butyrolactone), which are listed in allowed substance in NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, cited on July 20, 2009]. However, co-solvents are not limited to these chemicals. Any chemical with low toxicity, especially natural chemicals, are suitable for this purpose. The percent content of co-solvents in ME depends on chemical properties, generally 0.1-20%, preferred to 1-15%.

A combination of surfactant would help to stabilize microemulsion. Generally, the combination includes a nonionic surfactant and an anionic surfactant or cation surfactant. Generally, hydrophile-lipophile-balance (HLB) of any surfactant combination listed in allowed substance in NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, cited on July 20, 2009]

falls within 13 to 40 is suitable for this purpose. These surfactants, for example, include but are not limited sulfate salt, phosphate salt, ethoxylated alcohols, ethoxylated fatty acid esters, ethoxylate phenols, ethoxylated fatty acids and so on. In a particular embodiment, the surfactant is at least one of 2-[2-[3,4-bis(2-methoxyethoxy)oxolan-2-yl]-2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl hexadecanoate or sodium lauryl sulfate. The amount of the combined surfactants follows a range of 0.1-50%, preferably 10-40%.

Soluble Liquid or Soluble Concentrate

Soluble liquid (also referred to as "SL") (or soluble concentrate, also referred to as "SC") is a uniform liquid formulation. Active ingredient(s) is (are) dissolved in a liquid solvent (especially in water) with/ without the aid of co-solvents and surfactants. The concentrate is then diluted with water when applied. Most of the anthraquinone derivatives (e.g., physcion, emodin, chrysophanol, ventiloquinone) used in the composition of the present invention possess one or multiple hydroxyl group on aromatic rings, which make the deprotonation easily under a basic condition. After forming salts, these anthraquinone derivatives would possess higher water solubility. Deprotonized anthraquinone derivatives such as emodin and physcion are still very active and they are stable in basic conditions. The content of the active ingredient (s) follows a range of about 0.001-80%, preferably 0.01-45%, more preferably about 0.02-25%.

The bases include but are not limited to carbonate salts (e.g., sodium carbonate, potassium carbonate etc), hydroxide salts (e.g., sodium hydroxide, potassium hydroxide and so on). Any allowed basic chemical allowed to use by NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, cited on July 20, 2009] that can deprotonate phenol hydroxyl group or form a salt with them will meets this purpose. The content of the base follows a range of about 0.1-10%, preferably about 0.2-5%.

Co-solvents for such a formulation are water miscible solvents such as alcohols (e.g., ethanol, isopropanol), acids (e.g., acetic acid, propanoic acid) and lactones (e.g., gamma-lactone). In a particular embodiment, it is a C2-C7 alcohol or glycol. Any water miscible solvents listed in NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, cited on July 20, 2009] are suitable for this purpose. The content of the co-solvent follows a range of about 0.1-20%, preferably about 0.1-15%.

Surfactants may be any dispersant allowed to use by NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, cited on July 20, 2009]. The dispersant includes

but is not limited to humic acid, Vanisperse CB and so on. Surfactants for such a formulation can be those with high HLB values, generally over 12, preferably over 13. Any surfactants allowed to use by NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, cited on July 20, 2009] are suitable for such a purpose. These surfactants, for example, include but are not limited sulfate salt, phosphate salt, ethoxylated alcohols, ethoxylated fatty acid esters, ethoxylate phenols, ethoxylated fatty acids and so on. The amount of surfactants follows a range of 0.5-35%, preferably 3-8%.

Ready to Use (RTU)

Ready to use (also referred to as "RTU") is a formulation that is very low in concentration, used without dilution or mixing. It can be a solid (e.g., bait) or alternatively a liquid, frequently applied via a trigger sprayer bottle. Liquid RTU usually uses water as a carrier. RTU can be any one of the formulations such as ME, SL, SC and so on. The composition of such a formulation is similar to ME, SL or SC as described above.

Antimicrobial agents can prevent microorganisms from growing in the RTU during storage. Any chemical listed in allowed substance in NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, cited on July 20, 2009] is suitable for such purpose. For example, bicarbonate salts, carbonate salts, propionate salt, sorbate salt, benzoate and so on. The amount of the antimicrobial agents follows a range of 0.001 to 2 %, preferably 0.01-0.5%.

Stabilizers can be any chemical listed in allowed substance in NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, cited on July 20, 2009] that can stabilize anthraquinone derivatives in the water. It includes but is not limited to water miscible solvents such as ethanol, or inorganic salt such EDTA or any surfactants listed in allowed substance in NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, cited on July 20, 2009]. The amount of the stabilizer follows a range of about 0.001 to 2 %, preferably about 0.01-0.1%.

Surfactants for such a formulation can be dispersants or any surfactant with high HLB values, generally over 12, preferably over 13. Any dispersant or surfactant allowed to use by NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, cited on July 20, 2009] are suitable for such a purpose. These surfactants, for example, include but are not limited sulfate salt, phosphate salt, ethoxylated alcohols, ethoxylated fatty acid esters, ethoxylate phenols, ethoxylated fatty acids and so on. The amount of surfactants follows a range of 0.001-1%, preferably 0.01-0.5%.

Water soluble powder (WSP)

WSP is a powdered concentrate that can directly dissolve in water and result in spraying solution. Plant extracts containing anthraquinone derivatives may be formulated in a similar manner as with soluble liquid (SL) formulation except that solid carriers instead of water miscible co-solvent are used. Solid carriers are water soluble such as bicarbonate, carbonate and dextrans.

Water dispersible granules (WDG) and water dispersible tablet (WGT)

These are the formulations that use carriers (e.g., kaolin, light calcium, white carbon black, silica soil algae) to absorb or stick the active ingredients, and use dispersants and other adjuvants to help disperse in water, resulting in spraying solution.

Emulsifiable concentrate (EC)

This is a liquid concentrated form of pesticide that is mixed with water to create a spraying solution. When anthraquinone derivatives from plants are extracted with hydrophobic solvents listed in allowed substance by NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, cited on July 20, 2009], the extracts can be formulated as EC. Hydrophobic solvents include but are not limited to butanol, hexanol and ethyl acetate as well.

EXAMPLES

The examples below are presented to describe preferred embodiments and utilities of the invention and is not meant to limit the invention unless otherwise stated in the claims appended hereto.

Example 1: Soluble Concentrate

Preparation of 5% *Reynoutria sachalinensis* SC product (hereinafter referred to as “5% MBI SC product”: A) 50 gram of dry knotweed (*Reynoutria sachalinensis*) ethanol extract is homogenized in 100 gram of denatured ethanol at 600 rpm for at least 5 min; B) 378 gram of calcium nitrate is homogenized in 463 grams water for at least 5 min at 600 rpm; C) A and B are combined and then the mixture is homogenized at 2500 rpm for at least 5 min. At the end, the temperature of final formulation was about 44-50°C.

Evaluation of Physical properties of 5% *Reynoutria sachalinensis* SC:

Dispersion and stability of new 5% SC was evaluated at 200-fold dilution with standard hard water (note: 200-fold dilution is recommended application rate). There was negligible insoluble precipitate (<1% of the total dry solid). Storage test at 4°C and 54°C for 2 weeks showed that there was a small layer of precipitates under the bottle, but this layer would be suspended again by slightly shaking the bottle. However, unlike the 5% *Reynoutria sachalinensis* SC, prepared using procedures described in US Patent No. 5,989,429 and marketed as Milsana® from KHH there was no aggregation and no big particles observed. There was no nozzle blockage when applied with 5% MBI SC product.

Cucumber powdery mildew bioassay: The cucumber plants were 2-week old when treated. The first true open leaf was actively growing in all plants. Milsana® from KHH at 200-fold dilution was used as a positive control. Five different batches of 5% Regalia® SC samples were evaluated at 200-fold dilution. Treatments were prepared in water containing 0.02% (v/v) Nu-Film P. Treatments were applied using a 2 oz mist sprayer. Each plant was treated 3.5-4 ml (2.5-3 ml for upper side and 1ml for lower side). Three hours after treatment, all plants were inoculated with a fresh conidial suspension of approximately 8.4 X10⁵ conidia per ml suspended in water. The number of powdery mildew lesions was determined 7 days after treatment/inoculation.

Comparison of bioassay results: Results (Table 1) indicated that average efficacy of 5% MBI SC product SC was much higher than that of 5% Milsana® SC. In addition, efficacy of 5% MBI SC product SC was reproducible through batch to batch.

Table 1: Comparison of efficacy between 5% Milsana® SC and 5% Regalia® SC toward cucumber powdery mildew *Sphaerotheca fuliginea*

Treatments	Colony/leaf*	Control (%)
Untreated control	196.0 ± 47.2	0
Milsana® SC	33.0 ± 11.7	83.2
MBI SC product sample 1	7.3 ± 4.3	96.3
MBI SC product sample 2	7.3 ± 1.1	96.3
MBI SC product sample 3	5.5 ± 2.9	97.2
MBI SC product sample 4	4.0 ± 2.1	98.0
MBI SC product sample 5	1.0 ± 0.7	99.5

Example 2: Microemulsion (hereinafter referred to as “ME”)

Preparation of 5% *Reynoutria sachalinensis* ME (hereinafter referred to as 5% MBI ME Product): 1) 5 gram of dry knotweed (*Reynoutria sachalinensis*) ethanol extracts are mixed with 2 gram hexanol and 2 gram propylene glycol at 900 rpm for 5 minutes; 2) 22 gram of 2-[2-[3,4-bis(2-methoxyethoxy)oxolan-2-yl]-2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethylhexadecanoate and 3 gram sodium lauryl sulfate are added to the mixture and mixed at 900 rpm for 5 minutes; 3) 3 gram of calcium propionate is mixed with 63 gram of water; 4) The mixture from the step 3 is added to the mixture from step 2 by stirring at 900 rpm for 10 minutes to form a clear formulations. This formulation meets the dispersion and stability test, and also passed 2-week storage stability test at both 4 and 54°C.

Preparation of 20% *Reynoutria sachalinensis* ME (hereinafter referred to as 20% MBI ME Product): 1) 20 gram of dry knotweed (*Reynoutria sachalinensis*) ethanol extract is mixed with 7 gram hexanol and 4 grams propylene glycol at 900 rpm for 5 minutes; 2) 30 gram of 2-[2-[3,4-bis(2-methoxyethoxy)oxolan-2-yl]-2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl hexadecanoate and 6 gram sodium lauryl sulfate is added to the mixture and all of the ingredients are mixed at 900 rpm for 5 minutes; 3) 6 gram of potassium sorbate is mixed with 27 gram of water; 4) the mixture from the step 3 is added into the mixture from the step 2 by stirring at 900 rpm for 10 minutes to form a clear formulation. This formulation meets the dispersion and stability test, and also passed 2-week storage stability test at both 4 and 54°C.

Cucumber powdery mildew bioassay: The Bioassay was performed as described above except that plants were inoculated with a conidial suspension of 2.4×10^5 conidia per ml. Two batches of 5% MBI ME Product was diluted at 200, 800 and 3200 times. One batch of 20% MBI ME Product was tested at 2000 fold dilution.

Comparison of bioassay results: Results (Table 2) indicated that average efficacy of 5% MBI ME Product at 800 fold dilution was equal to or better than that of 5% Milsana® SC at 200-fold dilution. Similarly, average efficacy of 20% MBI ME Product at 2000 fold dilution (Table 3) was equal to or better than that of 5% Milsana® SC at 200-fold dilution.

Table 2: Comparison of efficacy between 5% Milsana® SC, 5% MBI ME Product toward cucumber powdery mildew *Sphaerotheca fuliginea*

Treatment	dilution	lesions	% control
Control	----	381.7	0
5% Milsana® SC	200	98.3	74.2
5% MBI ME Product (I)	200	14.0	95.8
5% MBI ME Product (I)	800	56.7	83.5
5% MBI ME Product (I)	3200	280.0	32.7
5% MBI ME Product (II)	200	7.7	97.9
5% MBI ME Product (II)	800	83.3	78.4
5% MBI ME Product (II)	3200	210.0	43.9

Table 3: Comparison of efficacy between 5% Milsana® SC, 20% MBI ME Product toward cucumber powdery mildew *Sphaerotheca fuliginea*

Treatment	dilution	Average lesions	% control
Control	----	388.0	0
5% Milsana® SC	200	12.0	96.6
20% MBI ME Product	2000	8.3	97.4

Example 3: Soluble Liquid (SL)

Preparation of 20% MBI SL Product: 1) 2 gram sodium hydroxide (or 5 gram sodium carbonate) is dissolved into 50 grams of water with 4 gram of propylene glycol; 2) 5 gram of liquid formic acids is added to dissolve; 3) 20 gram of dry knotweed (*Reynoutria sachalinensis*) ethanol extracts is added slowly with stirring at 900 rpm until a uniform solution is obtained. This formulation meets the dispersion and stability test, and also passed 2-week storage stability test at both 4 and 54°C. The pH value of such a formulation is around 8-8.5.

Cucumber powdery mildew bioassay: Bioassay was performed as described above except that plants were inoculated with a conidial suspension of 5×10^5 conidia per ml. Four batches of 20% MBI SL Product was diluted at 2000 times.

Comparison of bioassay results: Results (Table 4) indicated that average efficacy of 20% MBI SL Product at 2000 fold dilution was equal to or better than that of 5% Milsana® SC at 200-fold dilution.

Table 4: Comparison of efficacy between 5% Milsana® SC, 20% MBI SL Product toward cucumber powdery mildew *Sphaerotheca fuliginea*

Treatment	Dilution	Average lesions	% Control
Control	----	388.0	0
5% Milsana® SC	200	12.0	96.6
20% MBI SL Product (I)	2000	0.3	99.9
20% MBI SL Product II)	2000	0.7	99.8
20% MBI SL Product (III)	2000	1.0	99.7
20% MBI SL Product (IV)	2000	2.0	99.4

Example 4: Ready to Use (RTU)

Preparation of 0.025% MBI RTU-01 Product: 1) 0.25 gram dry knotweed (*Reynoutria sachalinensis*) ethanol extract is dissolved in 0.2 gram hexanol and 100 gram ethanol; 2) 0.3 gram of sodium laureth sulfate is added to the mixture, and mixed in; 3) 899.25 gram water is added to the mixture; the mixture is stirred at 900 rpm till a uniform solution is obtained. This formulation passed 2-week storage stability test at 4 and 54°C. It also did not show any phytotoxicity on many flowers

Preparation of 0.025% MBI RTU-02 Product: 1) 0.25 gram dry knotweed (*Reynoutria sachalinensis*) ethanol extract is dissolved in 0.2 gram hexanol and 0.2 gram ethanol; 2) 0.09 gram of sodium laureth sulfate is added to the mixture, and mixed in; 3) 998.96 gram water is added to the mixture and mixed in as well; and 4) 0.3 gram of calcium propionate is added and mixed well by stirring at 900 rpm till a uniform solution is obtained. This formulation passed 2-week storage stability test at 4 and 54°C. It also did not show any phytotoxicity on many flowers.

Cucumber powdery mildew bioassay: Bioassay was performed as described above except that plants were inoculated with a conidial suspension of 5×10^5 conidia per ml. The same volume of 0.025% MBI RTU product was sprayed for each pot of cucumber plants as 200-fold dilution of 5% MBI ME product.

5 Comparison of bioassay results: Results (Table 5) indicated that average efficacy of 0.025% MBI RTU product was equal to that of 5% Milsana® ME at 200-fold dilution.

Table 5: Comparison of efficacy between 5% Regalia® ME and 0.025% Regalia® RTU toward cucumber powdery mildew *Sphaerotheca fuliginea*

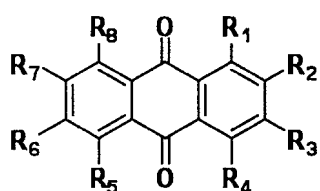
Treatment	Dilution	Severity %	% Control
Control	----	92.5 ± 2.9	0
5% MBI ME Product	200	0.5 ± 0.6	99.5
0.025% MBI RTU Product (I)	1	0.0 ± 0.0	100
0.025% MBI RTU Product (II)	1	2.5 ± 2.9	97.3

10 Although this invention has been described with reference to specific embodiments, the details thereof are not to be construed as limiting, as it is obvious that one can use various equivalents, changes and modifications and still are within the scope of the present invention.

15 Various references are cited throughout this specification, each of which is incorporated herein by reference in its entirety.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A formulation comprising (a) a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests; (b) one or more C2-C7 alcohols, or glycols or lactones; (c) one or more surfactants selected from the group consisting of a sulfate, ethoxylated fatty acid esters wherein said alcohols and surfactants are present in amounts effective to stability said preparation and optionally at least one of (d) an antifreeze, (e) a carrier and (f) an antimicrobial agent and wherein the antimicrobial agent is selected from the group consisting of a chemical pesticide, biopesticide or natural or oil-product having fungicidal and/or insecticidal activity.
2. The formulation according to claim 1, wherein said preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests is an extract derived from the family Polygonaceae, Rhamnaceae, Fabaceae, Asphodelaceae, and Rubiaceae.
3. The formulation according to claim 1-2, wherein said anthraquinone derivative has the structure



Where R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 and R8 are hydrogen, hydroxyl, hydroxylalkyl, halogen, carboxyl, alkyl, alkoxy, alkenyl, alkenyloxy, alkynyl, alkynyloxy, heterocyclyl, aromatic, or aryl group or sugars.

4. The formulation according to claim 1-3, wherein said anthraquinone derivative is selected from the group consisting of physcion, emodin, chrysophanol, ventiloquinone, emodin glycoside, chrysophanol glycoside, physcion glycoside, 3, 4-dihydroxy-1-methoxy anthraquinone-2-carboxaldehyde and damnacanthal.

5. The formulation according to claim 1-4, wherein said anthraquinone derivative is present in an amount of about 0.01% to about 45% by weight, and/or said alcohol or glycol or lactone is present in an amount of about 0.001% to about 20% by weight and/or said surfactant is present in an amount of between 0.001% to about 35% by weight and/or said antimicrobial agent is present in the amount of about 0.001% to about 10% by weight and/or said anti-freeze is present in the amount of about 2% to about 8% by weight.

6. The formulation according to claim 1-5, wherein said C2-C7 alcohol is selected from the group consisting of ethanol, isopropanol, butanol and hexanol, wherein said glycol is selected from ethylene glycols and propylene glycols and wherein said lactone is a water soluble lactone such as gamma-butyrolactone.

7. The formulation according to claim 1-6, wherein said surfactant is selected from the group consisting of a sulfate salt, ethoxylated alcohol, ethoxylated fatty acid ester, sulfate salt, phosphate salt, ethoxylated alcohols, ethoxylated fatty acid esters, ethoxylated phenols and ethoxylated fatty acids.

8. The formulation according to claim 7, wherein said surfactant is at least one of 2-[2-[3,4-bis(2-methoxyethoxy)oxolan-2-yl]-2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl hexadecanoate or sodium lauryl sulfate.

9. The formulation according to claim 1-5, wherein the antifreeze is a glycol.

10. The formulation according to claim 9, wherein the glycol is propylene glycol.

11. The formulation according to claim 1-10, wherein the formulation is a liquid formulation comprising a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests dissolved in hexanol and ethanol and further comprises sodium lauryl sulfate and calcium propionate.

12. The formulation according to claim 11, wherein said preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests is present in an amount of about 0.001% to 45%, said hexanol is present in the amount of about 0.1% to 20%, said

ethanol is present in the amount of about 1% to 12%, sodium lauryl sulfate is present in the amount of about 0.01% to 15% and calcium propionate is present in the amount of about 0.001% to 10%.

- 5 13. The formulation according to claim 1, wherein the formulation is a microemulsion comprising (a) a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests; (b) hexanol; (c) sodium lauryl sulfate; (d) 2-[2-[3,4-bis(2-methoxyethoxy)oxolan-2-yl]-2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl hexadecanoate; (e) calcium propionate; (f) propylene glycol and (g) water.

10

14. The formulation according to claim 13, wherein said preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests is present in an amount of about 0.001% to 45%, said hexanol is present in the amount of about 0.1% to 10%, said propylene glycol is present in the amount of about 1% to 8%, sodium lauryl sulfate is
15 present in the amount of about 0.01% to 15% and calcium propionate is present in the amount of about 0.01% to 10%.

15. An aqueous formulation comprising (a) a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests; (b) one or more bases; (c) one
20 or more water miscible co-solvents.

16. The formulation according to claim 21, wherein at least one of (a) said base is selected from the group consisting of carbonate salts and hydroxide salts (b) said water miscible co-solvent is selected from the group consisting of an organic acid, glycol and/or C2-C7
25 aliphatic alcohol or a lactone.

17. The formulation according to claim 15-16, wherein the anthraquinone derivative having activity against plant pests is present in an amount of about 0.01 to about 45% by weight; the base is present in an amount of about 0.2% to 5% and the co-solvent is present in the
30 amount of about 0.1% to 15%.

18. The formulation according to claim 15-17, wherein the formulation comprises said anthraquinone derivative having activity against plant pests, propylene glycol, an organic

acid, and a hydroxide base.

19. A method for modulating phytopathogenic, fungal and/or bacterial infection and/or plant pest infestation in a plant comprising applying to the plant and/or seeds thereof and/or
5 substrate used for growing said plant an amount of the formulation of claim 1-18 effective to modulate said phytopathogenic, fungal and/or bacterial infection and/or plant pest infestation.

20. Use of (a) a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having
10 activity against plant pests; (b) one or more C2-C7 alcohols or glycols or lactones and (c) one or more surfactants selected from the group consisting of a sulfate for the preparation of a formulation for use against plant pests.

15

DERIVADOS QUE CONTIENEN ANTRAQUINONA COMO PRODUCTOS AGRÍCOLAS BIOQUÍMICOS

CAMPO TÉCNICO

En la presente se revelan composiciones y métodos para formular preparaciones que contienen derivados de antraquinona (por ejemplo, fisciona, emodina, crisofanol y ventiloquinona, etc.) como plaguicidas biológicos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Con la rápida distribución de poblaciones de agentes que son patógenos con respecto a las plantas y que están provistos de una resistencia frente a los fungicidas sintéticos, y la mayor conciencia de los humanos con respecto a la contaminación ambiental, es muy necesario un medio alternativo para el control de las enfermedades de las plantas. El medio más efectivo consiste en reforzar los mecanismos de defensa de las plantas mediante una resistencia inducida de las plantas [L. C. van Loon, P. A. H. M. Bakker, and C. M. J. Pieterse, Systemic resistance induced by Rhizosphere bacteria, *Annu. Rev. Phytopathol.* 1998. 36:453-83] y/o mediante una resistencia sistémica adquirida [W.E. Durrant and X. Dong, Systemic acquired resistance, *Annu. Rev. Phytopathol.*, 2004, 42:185-209]. Por ello, la reducción y/o retardo de la formación de la resistencia de los agentes patógenos, y los entornos protectores.

La resistencia inducida es un estado de una capacidad defensiva acrecentada desarrollada por una planta cuando se estimula la misma adecuadamente [Kuc, J., Development and future direction of induced systemic resistance in plants, *Crop Protection*, 2000, 19, 859-861]. La resistencia inducida en las plantas puede desencadenarse mediante formas no virulentas, no

patógenas químicas de agentes patógenos. Cuando la resistencia inducida es sistémica, se la denomina habitualmente "resistencia sistémica requerida" [L. C. van Loon, P. A. H. M. Bakker, and C. M. J. Pieterse, Systemic resistance induced by Rhizosphere bacteria, *Annu. Rev. Phytopathol.* 1998. 36:453-83].

Los derivados de antraquinona tales como reína, emodina, áloe-emodina, parietina, fisciona, glicósido de emodina, glicósido de fisciona, crisofanol y también glicósido de crisofanol, forman parte de una familia de productos químicos que inducen la resistencia de las plantas frente a los agentes patógenos. La resistencia inducida de esta clase de productos químicos ha sido bien estudiada mediante el uso de Milsana®, que es el nombre comercial dado al extracto de la hierba de nudos gigante (giant knotweed) [B. Fofana, D. J. McNally, C. Labbe, R. Boulanger, N. Benhamou, A. Seguin, R.R. Belanger, Milsana®-induced resistance in powdery mildew-infected cucumber plants correlates with the induction of chalcone synthase and chalcone isomerase, *Physiol. Molec. Plant Pathol.* 2002, 61, 121-132]. La fisciona y la emodina son los principales derivados bioactivos de la antraquinona presentes en el Milsana® que han sido verificados en nuestro laboratorio mediante fraccionamiento guiado por ensayos biológicos. Los derivados glicósido fisciona y emodina son de menor importancia en cuanto a actividad. Numerosos otros estudios efectuados en el campo de la agricultura han demostrado que muchos derivados de antraquinona presentaron fuertes actividades biológicas tales como una actividad antifúngica, antialimenticia, antimicrobiana, contra los moluscos [S. K. Agarwal, S. S. Singh, S. Verma, S. Kumar, Antifungal activity of antraquinone derivatives from *Rheum emodi*, *J. Ethnopharmacol.* 72

(2000) 43-46S; J. D. D. Tamokoua, M. F. Tala, H. K. Wabo, J. R. Kuiatea, P. Tane, Antifeeding activities of methanol extract and compounds from stem bark of *Vismia rubescens*, *J. Ethnopharmacol*, 2009, en prensa, G.N. Krishnakumari, B. Bhuvaneswari, I. R. Swapna, Antifeeding activity of quinones from *Ventilago madaraspata*, *Fitoterapia*, 72 (2001) 671-675; Y. Liu, F. Sporer, M. Wink, J. Jourdan, R. Henning, Y. L. Li and A. Ruppel, Anthraquinones in *Rheum palmatum* and *Rumex dentatus* (Polygonaceae), and phorbol esters in *Jatropha curcas* (Euphorbiaceae) with molluscicidal activity against the schistosome vector snails *Oncomelania*, *Biomphalaria* and *Bulinus*, *Tropical Medicine and International Health*, 1997, 2(2), 179-188]. También existe un efecto sinérgico en la interacción de estos compuestos tal como en la interacción entre fisicina y crisofanol [X-J., Yang, L-J., Yang, S-N., Wang, D-Z., Yu, H-W., Ni, Synergistic interaction of Physcion and Chrysophanol on plant powdery mildew, *Pest Manag Sci* 63:511-515 (2007)].

Para proteger estos entornos se formuló Milsana®, que es un producto derivado de *Reynoutria sachalinensis*, como una suspensión concentrada basada en agua (SC, Suspension Concentrate), registrado como un plaguicida bioquímico (documento US 4.863.734, Process for combating fungi; documento US 5,989,429, Processes for forming stabilized biochemical agricultural products). El Milsana® es un producto muy efectivo para el control del tizón. Sin embargo, dos de los principales problemas que le impiden ser un buen producto plaguicida comercial, son su reproducibilidad industrial y la inestabilidad de la formulación. La reproducibilidad de la preparación de una formulación de este tipo es pobre en la industria. Dado que muchos productos químicos

en los extractos tales como las clorofilas y los derivados de antraquinona son compuestos hidrófobos, estos compuestos pueden aglomerarse de manera de formar partículas más grandes a medida que pasa el tiempo. Hay muchas dificultades asociadas con tales partículas grandes. Son difíciles de disolver en el agua. Por otra parte, disminuye la concentración efectiva de los ingredientes activos en la solución de aplicación, con el resultado de que decae la eficacia, las partículas grandes también pueden adherirse a los contenedores del rociado y son difíciles de remover por lavado con agua. Las partículas grandes pueden aún obstruir las boquillas.

BREVE SÍNTESIS DE LA DESCRIPCIÓN

En la presente se revelan formulaciones de derivados de antraquinona como productos agrícolas bioquímicos para su uso contra las plagas de las plantas, particularmente contra los agentes fitopatógenos de las plantas tales como bacterias que son patógenas con respecto a las plantas, hongos, insectos, nematodos y/o para combatir los moluscos, así como el uso de herbicidas de pre- y posemergencia contra las hierbas. En una forma de realización particular, el o los derivados de antraquinona utilizados en las composiciones y métodos revelados en la presente, es/son los principales ingredientes activos o uno de los principales ingredientes activos.

En particular se provee una formulación que comprende (a) una preparación que comprende uno o más derivados de antraquinona que tienen una actividad contra las plagas de las plantas; (b) uno o más alcoholes alifáticos C2-C7 o glicoles y lactonas; (c) uno o más tensioactivos seleccionados del grupo que consiste en un sulfato, ésteres de ácidos grasos etoxilados y opcionalmente

por lo menos uno de los siguientes: un anticongelante o un portador que puede utilizarse para modular la infección fitopatógena en una planta. La formulación puede estar en la forma de un líquido (concentrado o listo para utilizar), una emulsión o un sólido.

En una forma de realización particular, la formulación comprende una preparación que comprende uno o más derivados de antraquinona que tienen una actividad contra plagas de las plantas, disueltos en hexanol y etanol, y además comprende laurilsulfato de sodio y propionato de calcio. El derivado de antraquinona puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 0,001% a 45%, el hexanol puede estar presente en la cantidad de aproximadamente el 0,1% a 10%, el etanol puede estar presente en la cantidad de aproximadamente el 0,1% al 20%, el laurilsulfato de sodio puede estar presente en la cantidad de aproximadamente el 0,01% al 15%, y el propionato de calcio puede estar presente en la cantidad de aproximadamente el 0,001% al 10%.

Y en otra forma de realización en particular, la formulación comprende (a) una preparación que comprende uno o más derivados de antraquinona que tienen una actividad contra las plagas de las plantas; (b) hexanol; (c) laurilsulfato de sodio; (d) hexadecanoato de 2-[2-[3,4-bis(2-metoxietoxi)oxolan-2-il]-2-(2-metoxietoxi)etoxi]etilo; (e) propionato de calcio; (f) propilenglicol y (g) agua, y se halla opcionalmente en la forma de una microemulsión. La antraquinona puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 0,001% al 45%, el hexanol se halla presente en la cantidad de aproximadamente el 0,1-10%, el hexadecanoato de 2-[2-[3,4-bis(2-metoxietoxi)oxolan-2-il]-2-(2-metoxietoxi)etoxi]etilo se halla presente en la cantidad del 0,1-

35%, el propilenglicol se halla presente en la cantidad de aproximadamente 1% a 8%, el laurilsulfato de sodio se halla presente en la cantidad de aproximadamente el 0,01% a 15%, y el propionato de calcio se halla presente en la cantidad de aproximadamente el 0,001% a 10%.

La invención provee además una formulación acuosa que comprende: (a) una preparación que comprende uno o más derivados de antraquinona que tienen una actividad contra las plagas de las plantas; (b) una o más bases; (c) uno o más cosolventes miscibles con agua. La preparación de (a) puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01-45% en peso, la base se halla presente en una cantidad de aproximadamente el 0,1-10%; el cosolvente se halla presente en la cantidad de 0,1% a 30%.

En una forma de realización particular, la formulación comprende dicho derivado, un glicol (por ejemplo, propilenglicol), un ácido orgánico (por ejemplo, ácido fórmico), una base (por ejemplo hidróxido de sodio o carbonato de sodio). La preparación puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 45% en peso, la base se halla presente en una cantidad de aproximadamente el 0,1% al 5%; el propilenglicol se halla presente en la cantidad de aproximadamente el 0,1% al 8%, y el ácido orgánico se halla presente en la cantidad de aproximadamente el 0,1% al 5%.

En una forma de realización particular, las formulaciones incluyen pero no se limitan a formulaciones basadas en agua tales como una suspensión concentrada (SC, *suspension concentration*), una microemulsión (ME), una nanoemulsión (NE), un líquido soluble (SL, soluble), lista para utilizar (RTU, *ready-to-use*), emulsión en agua (EW), formulaciones microencapsuladas o nanoencapsuladas.

También incluyen formulaciones basadas en aceite tales como concentrados emulsificables (EC), y formulaciones en polvo tales como polvos solubles en agua (WSP, *water-soluble powder*), gránulos dispersables en agua (WDG, *water dispersible granules*) o tabletas dispersables en agua (WGT, *water dispersible tablets*).

En otra forma de realización particular, la formulación comprende además un agente antimicrobiano que puede ser un plaguicida y/o un bioplaguicida bioquímico.

También se proveen métodos para utilizar las formulaciones mencionadas arriba para modular la infección fitopatógena (por ejemplo, un hongo o una bacteria) en una planta, que comprenden aplicar a la planta y/o a las semillas de la mismas y/o al sustrato utilizado para cultivar dicha planta una cantidad de la formulación revelada en presente y efectiva para modular dicha infección fitopatógena.

Se provee el uso de (a) una preparación que comprende uno o más derivados de antraquinona que tienen una actividad contra las plagas de las plantas; (b) uno o más alcoholes alifáticos C2-C7 o glicoles C2-C7, o lactonas C2-C7, y (c) uno o más tensioactivos seleccionados en el grupo que consiste en un sulfato para la preparación de una formulación destinada ser utilizada contra las plagas de las plantas o el uso alternativo de (a) una preparación que comprende uno o más derivados de antraquinona que tienen una actividad contra las plagas de las plantas; (b) una o más bases; (c) uno o más cosolventes miscibles en agua para la preparación de una formulación destinada a ser utilizada contra las plagas de las plantas.

En una forma de realización particular, se proveen métodos para utilizar las formulaciones mencionadas arriba para modular

la infestación de las plantas por las plagas en el suelo mediante la aplicación al suelo de una cantidad de las formulaciones mencionadas arriba, efectiva para modular dicha infestación de las plantas por las plagas.

Las formulaciones mencionadas arriba y reveladas en la presente pueden utilizarse simultáneamente y con un agente antimicrobiano tales como un bioplaguicida o un plaguicida químico en una mezcla de tanque o de manera programada (aplicación secuencial, que lleva la denominación de "rotación") en un orden predeterminado y con intervalos de aplicación durante la estación del cultivo. Por lo tanto, también se provee una combinación que comprende la formulación mencionada arriba y el agente antimicrobiano.

Como alternativa, las formulaciones mencionadas arriba pueden además comprender un agente antimicrobiano. En una forma de realización particular, el agente antimicrobiano se halla presente en la cantidad de aproximadamente el 0,001% a aproximadamente 10% en peso.

Las formulaciones y combinaciones que comprenden los ingredientes mencionadas arriba así como agentes antimicrobianos, también pueden utilizarse para modular la infestación de las plagas de las plantas sobre las plantas y/o suelo y para modular la infección fitopatógena, fúngica y bacteriana.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Cuando se provea un intervalo de valores, se da por entendido que cada valor interviniente se halla abarcado dentro de la invención hasta la décima de la unidad del límite inferior, y a menos que el contexto claramente imponga otra cosa, entre el límite superior e inferior de dicho intervalo y cualquier otro

valor mencionado o interviniente. Los límites superior e inferior de estos intervalos más pequeños que pueden incluirse independientemente entre sí en los intervalos más pequeños, también se hallan incluidos dentro de la invención, sujeto a cualquier límite específicamente excluido en el intervalo enunciado. Si el intervalo mencionado incluye cualquiera de los límites, o ambos, los intervalos que excluyen cualquiera de estos límites incluidos también se hallan incluidos en la invención.

A menos que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos utilizados en la presente tienen el mismo significado que el comúnmente entendido por una persona con la pericia habitual en la especialidad de la cual forma parte esta invención. Si bien cualesquiera métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente también pueden utilizarse en la práctica o prueba de la presente invención, seguidamente se describen los métodos y materiales preferidos.

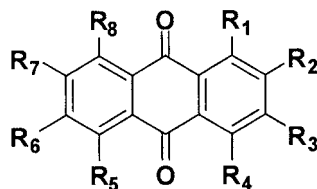
Cabe observar que tal como se utilizan en la presente y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un/una" y "el/la" incluyen las referencias en plural, a menos que el contexto imponga claramente otra cosa. Por ejemplo, la expresión "un hongo" también abarca "hongos".

Tal como se la utiliza en la presente, la expresión "modular" se utiliza para expresar la alteración del grado o cantidad de la infección fitopatógena, bacteriana o fúngica, la infestación por las plagas de la planta o la velocidad de la dispersión de la infección fitopatógena bacteriana o fúngica o de la infestación de la planta por la plaga.

Derivados de antraquinona

Los derivados de antraquinona incluyen a título no limi-

tativo: fisciona, emodina, crisofanol, ventiloquinona, glicósido de emodina, glicósido de crisofanol, glicósido de fisciona 3, 4-dihidroxi-1-metoxi-antraquinona-2-corboxaldehído, damnacantal. Estos derivados tienen una estructura similar como sigue:



en la que R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 y R8 son hidrógeno, hidroxilo, hidroxilalquilo, halógeno, carboxilo, alquilo, alquioxilo, alquenilo, alqueniloxilo, alquinilo, alquiniloxilo, heterociclilo, aromáticos o grupo arilo, azúcares tales como glucosa.

En una forma de realización particular, la invención está orientada a derivados de antraquinona que están contenidos en extractos derivados de familia de plantas que incluyen a título no limitativo: Polygonaceae, Rhamnaceae, Fabaceae, Asphodelaceae y Rubiaceae. Estos compuestos pueden aislarse u obtenerse a partir de cualquier parte de las plantas tales como hojas, tallos, corteza, raíces y frutos. Los materiales de las plantas pueden estar húmedos o secos, pero es preferible que se trate de materiales de planta secos. Para poder utilizarse en los productos agrícolas bioquímicos, los solventes y los procesos utilizados en la extracción y purificación han de satisfacer los requisitos del National Organic Program (NOP) [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, mencionado el 20 de julio de 2009].

En una forma de realización por más particular, el extracto de planta se deriva de un miembro de la familia de las Polygonaceae. Tal como se define en la presente, la expresión

"derivado a partir de" significa aislado u obtenido directamente de una fuente particular o que como alternativa tiene las características identificatorias de una sustancia u organismo aislado u obtenido a partir de una fuente particular. En una forma de realización particular, el extracto en dicha combinación contiene por lo menos un derivado de antraquinona tal como fuscina y opcionalmente emodina. Los miembros de la familia de las Polygonaceae incluyen a título no limitativo: *Acetosella*, *Antigonon*, *Aristocapsa*, *Bilderdykia*, *Brunnichia*, *Centrostegia*, *Chorizanth*e, *Coccoloba*, *Coccolobis*, *Coccolobo*, *Corculum*, *Dedeckera*, *Delopyrum*, *Dentoceras*, *Dodecane*ma, *Emex*, *Eriogonum*, *Fagopyrum*, *Fagopyrum*, *Fallopia*, *Gilmania*, *Goodmania*, *Harfordia*, *Hollisteria*, *Koenigia*, *Lastarriaea*, *Mucronea*, *Muehlenbeckia*, *Nemacaulis*, *Oxyria*, *Oxytheca*, *Perscarioa*, *Persicaria*, *Pleuropterus*, *Podopterus*, *Polygonella*, *Polygonum*, *Pterostegia*, *Rheum*, *Rumex*, *Ruprechtia*, *Stenogonum*, *Systemotheca*, *Thysanella*, *Tovara*, *Tracaulon*, *Triplaris*; y en una forma de realización más particular aún, el extracto puede haberse derivado de un *Reynoutria* (que como alternativa lleva la denominación de *Fallopia*) spp. o de *Rheum species*. En una forma de realización más particular aún, el extracto se deriva de *Reynoutria sachalinensis*.

En una forma de realización más particular aún, las concentraciones porcentuales de los derivados de antraquinona en dichas formulaciones responden a un intervalo de entre el 0,001 y el 99,99%. En una forma de realización específica, el intervalo de concentraciones es de entre aproximadamente el 0,01 y el 95%. Es preferible que la concentración sea de aproximadamente el 0,01% y aproximadamente el 45%.

Los derivados de antraquinona existen en forma natural en algunas plantas, hongos, líquenes e insectos. Como se observó en lo que precede, los derivados de antraquinona en las plantas se hallan presentes en las diferentes familias tales como Polygonaceae, Rhamnaceae, Fabaceae, Asphodelaceae, Rubiaceae y otros [Subash C. Verma, Narendra P. Singh, Arun K. Sinha, Determination and locational variations in the quantity of hidroxi-antraquinones and their glycosides in rhizomes of Rheum emodi using high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1097 (2005) 59-65]. Los derivados de antraquinona están ampliamente distribuidos en diferentes tejidos de las plantas tales como hojas, tallos, cortezas, raíces y frutos. Por ejemplo, la fisciña, existe en muchas hierbas tales como en el grosellero chino (Chinese gooseberry) (o fruto de kiwi fruit, *Actinidia chinensis* Planch), hierba abrus (*Abrus Cantoniensis* Hance), shan ma gen (*Boehmeria tricuspidata* Hance), semilla de senna de café (*Cassia occidentalis* L.), semilla de cassia (o semilla de senna de hoz *Cassia obtusifolia* L.), hoja de senna (*Cassia angustifolia* Vahl.), hoja de senna de gusano anular (*Cassia alata* L.), rizoma y raíz de *Dioscorea* común (*Dioscorea versipellis* Hance), bai ba jiao lian (*Dioscorea majorensis* Gagnep.), hierba de clubmoss de árbol (*Lycopodium obscurum* L.), mora medicinal india (*Morinda officinalis* How), raíz del pico roscado de paja (*Pandanus tectorius* Soland), he shou wu (*Polygonum multiflorum* Thunb), ji xue qi (*Polygonum amplexicaule*), xue san qi (*Rheum likiangense* San.), xi zang suan mo (*Rumex patientia* L.), mao mai suan mo (*Rumex gmelini* Turcz.), niu she cao (*Rumex dentatus* L.), suan mo (*Rumex acetosa* L.), hu zhang (*Polygonum cuspidatum*), tu da huang (*Rumex obtusifolius*

L.), ta huang (*Rheum nodile* Hook.), yang ti (*Rumex japonicus* Houtt.), raíz del espino cerval oriental (*Rhamnus crenata* Sieb.), qian cao (*Rubia cordifolia* L.), da feng yao (*Rhamnus napelensis* Wall.), tallo del sargentgloryvine (*Sargentodoxa cuneata* Oliv.), hierba de loto de la nieve (*Saussurea laniceps* Hand.) y así seguido [Base de datos de hierbas chinas, Chinese herb database <http://www.tcmlib.com/> mencionado el 20 de julio de 2009].

Los derivados de antraquinona pueden ser extraídos de materiales de planta mediante cualesquiera solventes inorgánicos u orgánicos cuyo uso esté autorizado en National Organic Programs [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, mencionado el 20 de julio de 2009]. Por ejemplo, es posible moler estos materiales y seguidamente extraérselos mediante una solución básica, después de lo cual se los acidifica mediante una solución ácida, y finalmente se los extrae mediante solventes orgánicos tales como acetato de etilo, butanol; o es posible someter directamente a extracción los materiales molidos con solventes orgánicos tales como etanol, o acetato de etilo, o mediante cualquier otro método, y combinaciones de los mismos, para extraer los derivados de antraquinona de los materiales de planta. Seguidamente se concentra la solución de la extracción, o se la seca bajo vacío bajo una temperatura adecuada tal como 20-100 °C, preferentemente a 30-70 °C.

FORMULACIONES

En función de los métodos de extracción, los extractos que contienen derivados de antraquinona pueden incluir desde compuestos muy solubles en agua (por ejemplo, azúcares libres, glicósidos, ácidos, aminoácidos y otros) a compuestos muy hidrófobos (por ejemplo, clorofilas, ácidos grasos de cadena

larga, derivados de antraquinona y otros). Las propiedades físicas de estos extractos pueden ser causa de problemas para las formulaciones tradicionales basadas en aceite, por cuanto los compuestos hidrófilos no pueden disolverse en aceite, sino en agua, y los compuestos hidrófobos no pueden disolverse en agua, sino en aceite. Solamente los extractos obtenidos con solventes hidrófobos tales como acetato de etilo o butanol son adecuados para formulaciones basadas en aceite tales como los concentrados emulsionables (EC). Por ello las formulaciones basadas en polvos y agua son la mejor elección para cualesquiera extractos. Las formulaciones basadas en agua incluyen suspensiones concentradas (SC), microemulsiones (ME), nanoemulsiones (NE), líquidos solubles (SL), emulsión in agua (EW), listo para utilizar (RTU) y formulaciones microencapsuladas o nanoencapsuladas. Las formulaciones en polvo incluyen a título no limitativo los polvos solubles en agua (WSP), gránulos dispersables en agua (WDG) y comprimidos dispersables en agua (WGT). Para una comparación fácil con Milsana® SC, en todos los siguientes ejemplos de formulación se utilizaron polvos de extractos con etanol, de hierba de nudos gigante *Polygonum sachalinense*.

Suspensión concentrada

Por definición una suspensión concentrada (que también recibe la denominación de "SC", *suspension concentrate*) es una suspensión estable de ingredientes activos en forma de partículas sólidas en un líquido destinado a ser diluido con agua antes de su utilización. La formulación puede contener el ingrediente activo, un anticongelante, un dispersante, un estabilizante, agua y otros ingredientes tales como ingredientes antimicrobianos, antiespuma.

La fisciona y la emodina son los principales ingredientes técnicamente activos en los polvos secos obtenidos por extracción con etanol de la hierba de nudos gigante *Polygonum sachalinense*. Sus puntos de fusión son superiores a los 200 °C y son muy estables en agua. Por ello, sobre la base de los ingredientes activos, el extracto de hierba de nudos al etanol, es adecuado para una formulación de SC.

Los solventes orgánicos miscibles con agua podrían ayudar a disolver algunos de los compuestos hidrófobos y resolvieron los problemas relacionados con la agregación o partículas grandes. Básicamente, todos los solventes miscibles con agua tomados de las listas de sustancias autorizadas en NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, mencionado el 20 de julio de 2009] son posibles, a menos que se compruebe una fitotoxicidad en el máximo coeficiente de aplicación recomendado. Tales solventes incluyen a título no limitativo: los alcoholes que pueden incluir a título no limitativo los alcoholes alifáticos C2-C7 (por ejemplo, etanol, isopropanol, los glicoles (por ejemplo, los propilenglicoles), los ácidos (por ejemplo, el ácido acético, ácido propanoico) y las lactonas (por ejemplo, la gamma-butirolactona). El máximo contenido porcentual del solvente orgánico miscible con agua en el SC debería permitir que los compuestos máximamente hidrófobos se disuelvan, pero sin producir una fitotoxicidad con el máximo coeficiente de aplicación recomendado. En una formulación de este tipo el ingrediente activo tiene un intervalo del 0,001% al 90%, preferentemente del 0,01% al 45%.

La preparación puede optimizarse mediante el ajuste de la cantidad de etanol. Se investigó con el peso porcentual de etanol

al 1, 2, 4, 6, 8 y 10% en la formulación final. Sobre la base de las propiedades físicas de las formulaciones finales, tales como el tamaño y la precipitación de las partículas en suspensión, se determinó que la formulación con el 10% (peso/peso) de etanol era la mejor formulación.

Microemulsiones

Una microemulsión (que también lleva la denominación de "ME") es una emulsión termodinámicamente estable que es límpida por cuanto las gotitas individuales de la fase dispersa tiene un diámetro inferior a 100 nanómetros. En términos generales, la composición de ME consiste en ingredientes activos, anticongelante, cosolvente, tensioactivos, agua y otros agentes tales como agentes antimicrobianos. El o los ingredientes activos para una formulación de este tipo se hallan dentro de un intervalo de 0,1-50%, preferentemente 1-30%.

Los agentes antimicrobianos puede impedir que los microorganismos se desarrollen en el ME durante el almacenamiento. Cualquier producto químico que figure en la lista de sustancias autorizadas en el NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, mencionado el 20 de julio de 2009] es adecuado para esta finalidad. Por ejemplo, sales bicarbonato, sales carbonato, sal propionato, sal sorbato, benzoato y así seguido. La cantidad de los agentes antimicrobianos se halla en un intervalo del 0,1 al 15%, preferentemente del 2-10%. El agente antimicrobiano puede ser un plaguicida químico y en particular puede ser un fungicida químico multisitio no inorgánico, seleccionado en el grupo consistente of cloronitrilo, quinoxalina, sulfamida, fosfonato, fosfito, ditiocarbamato, cloroalquiltios, fenilpiridin-amina, oxima de

ciano-acetamida. Como alternativa, el plaguicida puede ser un insecticida o un agente antibacteriano que incluye a título no limitativo los carbamatos, organofosfatos, ciclodieno organocloruros, fenilpirazoles, piretroides, piretrinas, neonicotinoides, nitroguanadinas, nicotina, espinosina, glicósidos, análogos de las hormonas juveniles y otros reguladores del crecimiento de los insectos, piridina azometina, piridina carboxamida, tetrazina, tiazolidinona, derivados de 2,4-difeniloxzolina, organoestaño, pirroles, buprofezina, hidrametilnona, derivados de naftoquinona, piridazinona, fenoxipirazoles, ácido tetrónico, carbazato, rotenona, organocloro-difenilalifáticos. El agente antimicrobiano puede ser un bioplaguicida derivado de un microorganismo tal como *Streptomyces*, *Burkholderia*, *Trichoderma*, *Gliocladium*, o puede ser un aceite natural o un producto de aceite que tiene una actividad fungicida y/o insecticida (por ejemplo, aceite de parafina, aceite de árbol de té, aceite de césped limón).

Los anticongelantes son por lo general alcoholes (por ejemplo, isopropanol, butanol, glicerina o glicoles tales como propilenglicol), y azúcares (por ejemplo, glucosa), que han sido incluidos entre las sustancias autorizadas en el NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSv1.0/nop>, mencionado el 20 de julio de 2009]. Los anticongelantes también pueden comprender cualquier producto químico de baja toxicidad, especialmente los productos químicos naturales. El contenido porcentual de anticongelantes en el ME depende de las propiedades químicas, y por lo general se halla en el intervalo del 0,1-15%, preferentemente en un intervalo del 2-8%.

Los cosolventes ayudan a disolver los ingredientes activos.

Por lo general son alcoholes que incluyen a título no limitativo alcoholes alifáticos C2-C7 (por ejemplo, etanol, isopropanol, butanol, hexanol), cetonas y ésteres (por ejemplo, triacetato de glicerilo, gamma-butirolactona), que se hallan incluidos en la lista de sustancias autorizadas por el NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, mencionadas el 20 de julio de 2009]. Sin embargo, los solventes no se limitan a estos productos químicos. Para esta finalidad, es adecuado cualquier producto químico de baja toxicidad, especialmente los productos químicos naturales. El contenido porcentual de cosolventes en ME depende de las propiedades químicas, y por lo general es de 0,1-20%, preferentemente de 1-15%.

Una combinación de tensioactivos ayudaría a estabilizar la microemulsión. En términos generales, la combinación incluye un tensioactivo no iónico y un tensioactivo aniónico o un tensioactivo catiónico. Por lo general, un equilibrio entre hidrófilo-lipófilo (HLB) de cualquier combinación de tensioactivos enumerados en la lista de sustancias autorizadas en el NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, mencionado el 20 de julio de 2009] que recaiga en el intervalo de 13 a 40, es adecuado para esta finalidad. Por ejemplo, estos tensioactivos incluyen a título no limitativo sal sulfato, sal fosfato, alcoholes etoxilados, alcoholes de ácidos grasos etoxilados, fenoles etoxilados, ácidos grasos etoxilados, y así seguido. En una forma de realización particular, el tensioactivo es por lo menos uno de los siguientes: hexadecanoato de 2-[2-[3,4-bis(2-metoxietoxi)oxolan-2-il]-2-(2-metoxietoxi)etoxi]etilo o laurilsulfato de sodio. La cantidad de los tensioactivos combinados se halla en el intervalo de 0,1-50%, preferentemente

de 10-40%.

Líquido soluble o soluble concentrado

Un líquido soluble (que también recibe la denominación de "SL", *Soluble Liquid*) o un soluble concentrado, que también recibe la denominación de "SC") es una formulación líquida uniforme. El o los ingredientes activos se disuelven en un solvente líquido (especialmente en agua) con/sin la ayuda de cosolventes y tensioactivos. Seguidamente, se diluye el concentrado con agua cuando se lo aplica. La mayoría de los derivados de antraquinona (por ejemplo, fisciona, emodina, crisofanol, ventiloquinona) utilizados en la composición de la presente invención poseen uno o múltiples grupos hidroxilo sobre anillos aromáticos, lo que facilita la deprotonación bajo una condición básica. Después de la formación de las sales, estos derivados de antraquinona poseerían una mayor solubilidad en el agua. Los derivados de antraquinona deprotonados tales como la emodina y fisciona son todavía muy activos, y son estables bajo condiciones básicas. El contenido del o de los ingredientes activos se halla en un intervalo de aproximadamente el 0,001-80%, preferentemente del 0,01-45%, con mayor preferencia, de aproximadamente el 0,02-25%.

Las bases incluyen, pero sin limitación, las sales carbonato (por ejemplo, carbonato de sodio, carbonato de potasio, etc.), sales hidróxido (por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, etc.). Cumple con esta finalidad cualquier producto químico básico de uso autorizado por el NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, mencionado el 20 de julio de 2009] que pueda desprotonar el grupo hidroxilfenol o formar una sal con los mismos. El contenido de la base se halla en el

intervalo de aproximadamente 0,1-10%, preferentemente de aproximadamente 0,2-5%.

Los cosolventes para una formulación de este tipo son solventes miscibles en agua tales como los alcoholes (por ejemplo, etanol, isopropanol), los ácidos (por ejemplo, ácido acético, ácido propanoico) y las lactonas (por ejemplo, gamma-lactona). En una forma de realización particular, se trata de un alcohol C2-C7 o glicol. Para esta finalidad, es adecuado cualquier solvente miscible en agua enumerado en NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, mencionado el 20 de julio de 2009]. El contenido del cosolvente se halla en el intervalo de aproximadamente 0,1-20%, preferentemente de aproximadamente 0,1-15%.

Los tensioactivos puede ser cualquier dispersante cuyo uso haya sido autorizado por el NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, mencionado el 20 de julio de 2009]. El dispersante incluye a título no limitativo ácido húmico, Vanisperse CB y así seguido. Los tensioactivos para una formulación de este tipo puede ser aquellos con elevados valores de HLB, generalmente superiores a 12, preferentemente superiores a 13. Para esta finalidad son adecuados cualesquiera tensioactivos de uso autorizado por el NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, mencionado el 20 de julio de 2009]. Por ejemplo, estos tensioactivos incluyen a título no limitativo sal sulfato, sal fosfato, alcoholes etoxilados, ésteres de ácidos grasos etoxilados, fenoles etoxilados, ácidos grasos etoxilados, etc. La cantidad de tensioactivos se halla en un intervalo de 0,5-35%, preferentemente de 3-8%.

Listo para utilizar (RTU, Ready to Use)

El Listo para Utilizar (que también ser la denominación de "RTU") es una formulación que tiene una concentración muy baja, utilizado sin dilución ni mezclado. Puede ser un sólido (por ejemplo, un cebo) o como alternativa un líquido, frecuentemente aplicado mediante una botella rociadora accionada mediante un mecanismo de disparo. El RTU líquido habitualmente utiliza agua como portador. El RTU puede ser una cualquiera de las formulaciones tales como ME, SL, SC y así seguido. La composición de una formulaciones de tipo es similar a la de ME, SL o SC arriba descritos.

Los agentes antimicrobianos pueden impedir que se desarrollen microorganismos en el RTU durante el almacenamiento. Para esta finalidad puede utilizarse cualquier producto químico enumerado entre las sustancias autorizadas en el NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, mencionado el 20 de julio de 2009]. Por ejemplo, las sales bicarbonato, sales carbonato, sal propionato, sal sorbato, benzoato y así seguido. La cantidad de agentes antimicrobianos se halla en el intervalo del 0,001 al 2 %, preferentemente del 0,01-0,5%.

Los agentes estabilizantes puede ser cualquier producto químico incluido en la lista de sustancias autorizadas en el NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, mencionado el 20 de julio de 2009] que pueda estabilizar los derivados de antraquinona en el agua. Incluye, pero no se limita a los solventes miscibles con agua tales como etanol, o sales inorgánicas tal como EDTA o cualesquiera tensioactivos mencionados entre las sustancias autorizadas en el NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, mencionado el 20 de julio de 2009]. La cantidad del agente

estabilizante se halla en un intervalo de aproximadamente el 0,001 al 2%, con preferencia, de aproximadamente el 0,01-0,1%.

Los tensioactivos para una formulación de este tipo pueden ser dispersantes o cualesquiera tensioactivos con elevados valores de HLB, por lo general superiores a 12, preferentemente superiores a 13. Para esta finalidad es adecuado cualquier dispersante o tensioactivo cuyo uso ha sido autorizado por el NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, mencionado el 20 de julio de 2009]. Por ejemplo, estos tensioactivos incluyen a título no limitativo sal sulfato, sal fosfato, alcoholes etoxilados, ésteres de ácidos grasos etoxilados, fenoles etoxilados, ácidos grasos etoxilados, y así seguido. La cantidad de tensioactivos se halla en el intervalo del 0,001-1%, preferentemente del 0,01-0,5%.

Polvo soluble en agua (WSP)

El WSP es un concentrado en polvo que puede disolverse directamente en agua y resultar en una solución apta para rociar. Los extractos de planta que contienen derivados de antraquinona pueden formularse de una manera similar que con una formulación de líquido soluble (SL) con la salvedad de que se utilizan portadores sólidos en lugar de cosolvente miscible en agua. Los portadores sólidos son solubles en agua tales como bicarbonato, carbonato y las dextrinas.

Gránulos dispersables en agua (WDG, *water dispersible granules*) y comprimidos dispersables en agua (WGT, *water dispersible tablets*)

Éstas son las formulaciones en las que se utilizan portadores (por ejemplo, caolín, calcio liviano, negro de carbón blanco, algas de suelos de sílice) para absorber o pegar los ingredientes activos, y utilizan dispersantes y otros adyuvantes

para ayudar a dispersar en agua, obteniéndose una solución para rociar.

Concentrado emulsionables (EC, *emulsifiable concentrate*)

Se trata de una forma líquida concentrada de plaguicida que se mezcla con agua a efectos de crear una solución para rociar. Cuando se extraigan derivados de antraquinona con solventes hidrófobos indicados en la lista de sustancias autorizadas por el NOP [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/nop>, mencionado el 20 de julio de 2009], es posible formular los extractos como EC. Los solventes hidrófobos incluyen a título no limitativo el butanol, hexanol y también el acetato de etilo.

EJEMPLOS

Se presentan los siguientes ejemplos para describir formas de realización preferidas y utilidades de la invención; no tienen por objeto delimitar la invención, a menos que se indique otra cosa en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1: Concentrado Soluble

Preparación de producto SC de *Reynoutria sachalinensis* al 5% (designado de ahora en más como "producto SC de MBI al 5%): A) una cantidad (50 gramos) de extracto al etanol de hierbas de nudos (*Reynoutria sachalinensis*, seco, se homogeneiza en 100 gramos de etanol desnaturalizado a 600 rpm durante al menos 5 min; B) se homogeneizan 378 gramos de nitrato de calcio en 463 gramos de agua durante al menos 5 min a 600 rpm; C) se combinan A y B, y seguidamente se homogeneiza a 2.500 rpm durante al menos 5 min. Al final, la temperatura de la formulación final era de aproximadamente 44-50 °C.

Evaluación de las propiedades físicas de SC de *Reynoutria sachalinensis* al 5%. Se evaluó la dispersión y estabilidad de SC

nuevo al 5% con una dilución de 200 veces con agua dura estándar (nota: la dilución de 200 veces es el coeficiente de aplicación recomendado). Hubo una precipitación in soluble desdeñable (<1% de la cantidad total de sólidos). El ensayo de almacenamiento a 4 °C y 54 °C durante 2 semanas mostró que hubo una pequeña capa de material precipitado en la parte inferior de la botella, pero esta capa se resuspendería nuevamente sacudiendo ligeramente la botella. Sin embargo, a diferencia del SC de *Reynoutria sachalinensis* al 5% preparado mediante los procedimientos descritos en la patente US N.º 5.989.429 y comercializado como Milsana® por KHH no hubo agregación, y no se observaron partículas grandes. Cuando se aplicó con SC de MBI al 5% no se bloqueó la boquilla.

Ensayo biológico del tizón pulverulento del pepino: Las plantas de pepino tenían dos semanas de edad cuando se las trató. En todas las plantas la primera hoja abierta verdadera estaba activamente creciendo. Como control positivo se utilizó Milsana® de KHH con una dilución de 200 veces. Se evaluaron cinco lotes diferentes de muestras de SC de Regalia ® al 5%, con una dilución 200X. Se prepararon los tratamientos en agua que contenía Nu-Film P al 0,02% (volumen/volumen). Se aplicaron los tratamientos con una rociadora de niebla de 2 onzas. Se trató cada planta con 3,5-4 ml (2,5-3 ml para lado superior y 1 ml para lado inferior). Tres horas después del tratamiento se inocularon todas las plantas con un suspensión conidial fresca de aproximadamente $8,4 \times 10^5$ conidios por ml suspendidos en agua. Se determinó la cantidad de lesiones causadas por el tizón pulverulento a los 7 días después del tratamiento/inoculación.

Comparación de los resultados de los ensayos biológicos:

Los resultados (Tabla 1) indicaron que la eficacia promedia del producto SC de MBI al 5% era muy superior a la del SC de Milsana® al 5%. Además, la eficacia del producto SC de MBI SC al 5% era reproducible de lote a lote.

Tabla 1: Comparación de las eficacias de SC Milsana® al 5% y SC de Regalia® al 5% con respecto al tizón pulverulento del pepino *Sphaerotheca fuliginea*

Tratamiento	Colonia/hoja	Control (%)
Control sin tratar	196,0 ± 47,2	0
Milsana® SC	33,0 ± 11,7	83,2
Muestra 1 del producto SC de MBI	7,3 ± 4,3	96,3
Muestra 2 del producto SC de MBI	7,3 ± 1,1	96,3
Muestra 3 del producto SC de MBI	5,5 ± 2,9	97,2
Muestra 4 del producto SC de MBI	4,0 ± 2,1	98,0
Muestra 5 del producto SC de MBI	1,0 ± 0,7	99,5

Ejemplo 2: Microemulsión (denominada de ahora en más como "ME")

Preparación de ME de Reynoutria sachalinensis al 5% (denominado de ahora en más como Producto ME de MBI al 5%): 1) se mezclan 5 gramos de extractos al etanol de hierba anudada gigante (*Reynoutria sachalinensis*), secos, con 2 gramos de hexanol y 2 gramos de propilenglicol a 900 rpm durante 5 minutos; 2) a la mezcla se le añaden 22 gramos de 2-[2-[3,4-bis(2-metoxietoxi)oxolan-2-il]-2-(2-metoxietoxi)etoxi]etilhexadecanoato y 3 gramos de

laurilsulfato de sodio, y se mezclan a 900 rpm durante 5 minutos; 3) se mezclan 3 gramos de propionato de calcio con 63 gramos de agua; 4) Se añade la mezcla del paso 3 a la mezcla del paso 2 mediante agitación a 900 rpm durante 10 minutos de formar una formulación límpida. Esta formulación satisface el ensayo de dispersión y estabilidad, y también aprobó el ensayo de estabilidad en el almacenamiento durante 2 semanas tanto a 4 como 54 °C.

Preparación de ME de Reynoutria sachalinensis al 20% (que en lo que sigue se denomina Producto ME de MBI al 20%): 1) se mezclan 20 gramos de extracto al etanol, seco, de hierba anudada gigante (*Reynoutria sachalinensis*) con 7 gramos de hexanol y 4 gramos de propilenglicol a 900 rpm durante 5 minutos; 2) a la mezcla se añaden 30 gramos de hexadecanoato de 2-[2-[3,4-bis(2-metoxietoxi)oxolan-2-il]-2-(2-metoxietoxi)etoxi]etilo y 6 gramos de laurilsulfato de sodio, y se mezclan todos los ingredientes a 900 rpm durante 5 minutos; 3) se mezclan 6 gramos de sorbato de potasio con 27 gramos de agua; 4) se añade la mezcla del paso 3 a la mezcla del paso 2 mediante agitación a 900 rpm durante 10 minutos de manera de formar una formulación límpida. Esta formulación satisface el ensayo de dispersión y estabilidad, y también aprobó el ensayo de estabilidad de 2 semanas tanto a 4 como a 54 °C.

Ensayo biológico con el tizón pulverulento del pepino: Se llevó a cabo el ensayo biológico como arriba descrito con la salvedad de que se inocularon las plantas con una suspensión conidial de $2,4 \times 10^5$ conidios por ml. Se diluyeron dos lotes de Producto ME de MBI al 5%, 200, 800 y 3.200 X. Se ensayó un lote de Producto ME de MBI al 20% con una dilución de 2.000 X.

Comparación de los resultados de los ensayos biológicos: Los resultados (Tabla 2) indicaron que la eficacia promedio del Producto ME de MBI al 5% con una dilución de 800 X era igual o superior a la eficacia promedio del SC de Milsana® al 5% con una dilución 200 X. De manera similar, la eficacia promedio del producto ME de MBI al 20% con una dilución 2.000 X (Tabla 3) era igual o superior a la eficacia promedio del SC Milsana® al 5% con una dilución 200 X.

Tabla 2: Comparación de las eficacias de SC Milsana® al 5% y del Producto ME de MBI al 5% con respecto al moho pulverulento del pepino *Sphaerotheca fuliginea*

Tratamiento	Dilución	Lesiones	Control porcentual
Control	----	381,7	0
SC de Milsana® al 5%	200	98,3	74,2
Producto ME de MBI al 5% (I)	200	14,0	95,8
Producto ME de MBI al 5% (I)	800	56,7	83,5
Producto ME de MBI al 5% (I)	3.200	280,0	32,7
Producto MNE de MBI al 5% (II)	200	7,7	97,9
Producto ME de MBI al 5% (II)	800	83,3	78,4
Producto ME de MBI al 5% (II)	3.200	210,0	43,9

Tabla 3: Comparación de las eficacias de SC de Milsana® al 5% y del Producto ME de MBI al 20% con respecto al moho pulverulento del pepino *Sphaerotheca fuliginea*

Tratamiento	Dilución	Lesiones promedio	Control porcentual
Control	----	388,0	0
SC de Milsana® al 5%	200	12,0	96,6
Producto ME de MBI al 20%	2000	8,3	97,4

30

Ejemplo 3: Líquido soluble (SL)

Preparación de Producto SL de MBI al 20%: 1) se disuelven 2 gramos de hidróxido de sodio (o 5 gramos de carbonato de sodio) en 50 gramos de agua con 4 gramos de propilenglicol; 2) se añaden 5 gramos de ácidos fórmicos líquidos para que se disuelvan; 3) se añaden lentamente 20 gramos de extractos al etanol de hierba anudada (*Reynoutria sachalinensis*) bajo agitación a 900 rpm hasta obtener una solución uniforme. Esta formulación satisface el ensayo de dispersión y estabilidad, y también aprobó el ensayo de estabilidad de almacenamiento durante 2 semanas tanto a 4 como a 54 °C. El pH de una solución de este tipo es de aproximadamente 8-8,5.

Ensayo biológico con el moho pulverulento del pepino: se llevó a cabo el ensayo biológico como arriba descrito con la salvedad de que se inocularon las plantas con una suspensión conidial de 5×10^5 conidios por ml. Se diluyeron a 2.000 veces cuatro lotes de Producto SL de MBI al 20%.

Comparación de los resultados de los ensayos biológicos: los resultados (Tabla 4) indicaron que la eficacia promedia del Producto SL de MBI al 20% con una dilución de 2.000 veces, era superior o igual a la del SC de Milsana® al 5 % con una dilución de 200 veces.

Tabla 4: Comparación de las eficacias del SC de Milsana® al 5% y del Producto SL de MBI al 20% con respecto al moho pulverulento del pepino *Sphaerotheca fuliginea*

Tratamiento	Dilución	Lesiones promedio	Control Porcentual
Control	----	388,0	0
SC de Milsana® al 5%	200	12,0	96,6

Producto SL de MBI al 20% (I)	2.000	0,3	99,9
Producto SL de MBI al 20% (II)	2.000	0,7	99,8
Producto SL de MBI al 20% (III)	2.000	1,0	99,7
Producto SL de MBI al 20% (IV)	2.000	2,0	99,4

Ejemplo 4: Listo para usar (RTU, Ready to Use)

Preparación de Producto MBI RTU-01 al 0,025%: 1) se disuelve 0,25 g de extracto seco de hierba anudada seca (*Reynoutria sachalinensis*) en 0,2 gramo de hexanol y 100 gramos de etanol; 2) a la mezcla se le añade 0,3 gramo de lauretsulfato de sodio, y se incluye en la mezcla; 3) a la mezcla se le añaden 899,25 gramos de agua; se agita la mezcla a 900 rpm hasta obtener una solución uniforme. Esta formulación aprobó el ensayo de estabilidad bajo almacenamiento durante dos semanas tanto a 4 como a 54 °C. Tampoco mostró ninguna fototoxicidad sobre muchas flores.

Preparación del producto MBI RTU-02 al 0,025%: 1) se disuelve 0,25 gramo de extracto seco de hierba anudada seca (*Reynoutria sachalinensis*) en 0,2 gramo de hexanol y 0,2 gramo de etanol; 2) a la mezcla se le añade 0,09 gramo de lauretsulfato de sodio, y se incorporan en la mezcla; 3) a la mezcla se la añaden 998,96 gramos de agua, y también se incorporan en la mezcla; y 4) se añade 0,3 gramo de propionato de calcio y se mezcla bien bajo agitación a 900 rpm hasta obtener una solución uniforme. Esta formulación aprobó el ensayo de estabilidad de almacenamiento durante 2 semanas tanto a 4 como a 54 °C. Tampoco mostró fitotoxicidad con respecto a muchas flores.

Ensayo biológico con el moho pulverulento del pepino: se llevó a cabo el ensayo biológico como arriba descrito con la salvedad de que se inocularon las plantas con una suspensión conidial de 5×10^5 conidios por ml. Se roció el mismo volumen de

52

producto MBI RTU al 0,025% para cada almácigo de plantas de pepino que para el producto ME de MBI al 5% con una dilución de 200 veces.

Comparación de los resultados de los ensayos biológicos: los resultados (Tabla 5) indicaron que la eficacia promedia del producto de MBI RTU al 0,025% era igual a la del ME de Milsana® ME al 5% con una dilución de 200 veces.

Tabla 5: Comparación entre las eficacias de ME de Regalia® al 5% y del RTU de Regalia® al 0,025% con respecto al moho pulverulento del pepino *Sphaerotheca fuliginea*

Tratamiento	Dilu- ción	Grado de severidad %	Control Porcentual
Control	----	92, ± 2,9	0
Producto ME de MBI al 5%	200	0,5 ± 0,6	99,5
Producto RTU de MBI al 0,025% (I)	1	0,0 ± 0,0	100
Producto RTU de MBI al 0,025% (II)	1	2,5 ± 2,9	97,3

Si bien se ha descrito esta invención haciendo referencia a formas de realización específicas, los detalles de la misma no han de interpretarse como limitantes, ya que es obvio que es posible utilizar equivalentes, cambios y modificaciones, sin salir de los alcances de la presente invención.

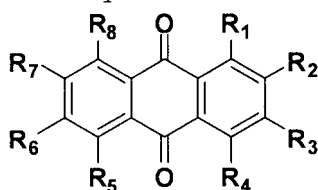
A lo largo de esta memoria descriptiva se mencionan diversas referencias, cada una de las cuales se incorpora en la presente en su totalidad en la presente.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación que comprende (a) una preparación que comprende uno o más derivados de antraquinona que tienen una actividad contra plagas de las plantas; (b) uno o más alcoholes C2-C7, o glicoles o lactonas; (c) uno o más tensioactivos seleccionados en el grupo que consiste en un sulfato, ésteres de ácidos grasos etoxilados, estando dichos alcoholes y tensioactivos presentes en cantidades efectivas para la estabilidad de dicha preparación, y opcionalmente al menos uno de los siguientes: (d) un anticongelante, (e) un portador y (f) un agente antimicrobiano y en donde el agente antimicrobiano está seleccionado del grupo que consiste en un pesticida químico, biopesticida o producto natural u oleoso con actividad fúngica y/o insecticida.

2. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha preparación que comprende uno o más derivados de antraquinona que tienen una actividad contra plagas de las plantas es un extracto derivado de las familias de las Polygonaceae, Rhamnaceae, Fabaceae, Asphodelaceae y Rubiaceae.

3. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1-2, en la que dicho derivado de antraquinona tiene la estructura



en la que R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 y R8 son hidrógeno, hidroxilo, hidroxilalquilo, halógeno, carboxilo, alquilo, alquioxilo, alquenilo, alqueniloxilo, alquinilo, alquiniloxilo, heterociclilo, grupo aromático o arilo o azúcares.

4. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1-3,

en la que dicho derivado de antraquinona ha sido seleccionado en el grupo que consiste en fisciona, emodina, crisofanol, ventiloquinona, glicósido de emodina, glicósido de crisofanol, glicósido de fisciona, 3,4-dihidroxi-1-metoxiantraquinona-2-carboxaldehído y damnacantal.

5. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1-4, en la que dicho derivado de antraquinona se halla presente en una cantidad de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 45% en peso, y/o dicho alcohol o glicol o lactona está presente en una cantidad de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 20% en peso y/o dicho tensioactivo está presente en una cantidad de entre 0,001% y aproximadamente 35% en peso y/o dicho agente antimicrobiano está presente en una cantidad de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 10% en peso y/o dicho anticongelante está presente en una cantidad de aproximadamente 2% a aproximadamente 8% en peso.

6. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1-5, en la que dicho alcohol C2-C7 ha sido seleccionado en el grupo que consiste en etanol, isopropanol, butanol y hexanol, en la que dicho glicol está seleccionado de etilenglicoles y propilenglicoles y en la que dicha lactona es una lactona soluble en agua tal como gamma-butirolactona.

7. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1-6, en la que dicho tensioactivo ha sido seleccionado en el grupo consistente de una sal sulfato, alcohol etoxilado, éster de ácido graso etoxilado, sal sulfato, sal fosfato, alcoholes etoxilados, ésteres de ácidos grasos etoxilados, fenoles etoxilados y ácidos grasos etoxilados.

8. La formulación de acuerdo con la reivindicación 7, en

donde dicho tensioactivo es al menos uno de hexadecanoato de 2-[2-[3,4-bis(2-metoxietoxi)oxolan-2-il]-2-(2-metoxietoxi)etoxi]etilo o laurilsulfato sódico.

9. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1-5, en donde el anticongelante es un glicol.

10. La formulación de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el glicol es propilenglicol.

11. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1-10, en donde la formulación es una formulación líquida que comprende una preparación que comprende uno o varios derivados de antraquinona que tiene actividad contra plagas de plantas disueltos en hexanol y etanol y también comprende laurilsulfato sódico y propionato de calcio.

12. La formulación de acuerdo con la reivindicación 11, en donde dicha preparación que comprende uno o varios derivados de antraquinona con actividad contra plagas de plantas está presente en una cantidad de aproximadamente 0,001% a 45%, dicho hexanol está presente en la cantidad de aproximadamente 0,1% a 20%, dicho etanol está presente en la cantidad de aproximadamente 1% a 12%, laursulfato de sodio está presente en la cantidad de aproximadamente 0,01% a 15% y propionato de calcio está presente en la cantidad de aproximadamente 0,001% a 10%.

13. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la formulación es una microemulsión que comprende (a) una preparación que comprende uno o varios derivados de antraquinona con actividad contra plagas de plantas; (b) hexanol; (c) laurilsulfato de sodio; (d) hexadecanoato de 2-[2-[3,4-bis(2-metoxietoxi)oxolan-2-il]-2-(2-metoxietoxi)etoxi]etilo; (e) propionato de calcio; (f) propilenglicol y (g) agua.

14. La formulación de acuerdo con la reivindicación 13, en donde dicha preparación que comprende uno o varios derivados de antraquinona con actividad contra plagas de plantas está presente en una cantidad de aproximadamente 0,001% a 45%, dicho hexanol está presente en la cantidad de aproximadamente 0,1% a 10%, dicho propilenglicol está presente en la cantidad de aproximadamente 1% a 8%, laurilsulfato de sodio está presente en la cantidad de aproximadamente 0,01% a 15% y propionato de calcio está presente en la cantidad de aproximadamente 0,01% a 10%.

15. Una formulación acuosa que comprende (a) una preparación que comprende uno o varios derivados de antraquinona con actividad contra plagas de plantas; (b) una o varias bases; (c) uno o varios cosolventes miscibles con agua.

16. La formulación de acuerdo con la reivindicación 21, en donde al menos uno de (a) dicha base está seleccionado del grupo que consiste en sales de carbonato y sales de hidróxido (b) dicho cosolvente miscible con agua está seleccionado del grupo que consiste en un ácido orgánico, glicol y/o alcohol alifático C2-C7 o una lactona.

17. La formulación de acuerdo con la reivindicación 15-16, en donde el derivado de antraquinona con actividad contra plagas de plantas está presente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 45% en peso; la base está presente en una cantidad de aproximadamente 0,2% a 5% y el cosolvente está presente en la cantidad de aproximadamente 0,1% a 15%.

18. La formulación de acuerdo con la reivindicación 15-17, en donde la formulación comprende dicho derivado de antraquinona con actividad contra plagas de plantas, propilenglicol, un ácido orgánico y una base de hidróxido.

19. Un método para modular la infección fitopatógena, fúngica y/o bacteriana y/o la infestación de las plantas por las plagas en una planta, que comprende aplicar a la planta y/o a las semillas de la misma y/o al substrato utilizado para cultivar dicha planta, una cantidad de la formulación de acuerdo con la reivindicación 1-18 efectiva para modular dicha infección fitopatógena, fúngica y/o bacteriana y/o infestación de las plantas por las plagas.

20. Uso de (a) una preparación que comprende uno o varios derivados de antraquinona con actividad contra plagas de plantas; (b) uno o varios alcoholes C2-C7 o glicoles o lactonas y (c) uno o varios tensioactivos seleccionados del grupo que consiste en un sulfato para la preparación de una formulación para usar contra plagas de plantas.

RESUMEN

Se proveen formulaciones que contienen derivados de antraquinona con una acrecentada efectividad como plaguicidas. Estas formulaciones pueden comprender (a) una preparación que comprende uno o más derivados de antraquinona que tienen una actividad contra plagas de las plantas; (b) uno o más alcoholes C2-C7, o glicoles o lactonas; y (c) uno o más tensioactivos seleccionados en el grupo que consiste en un sulfato, ésteres de ácidos grasos etoxilados, en las que dichos alcoholes y tensioactivos se hallan presentes en cantidades efectivas para la estabilidad de dicha preparación. También se proveen métodos para utilizar dichas formulaciones como plaguicidas.

(12) PUBLICACIÓN DE LA SOLICITUD INTERNACIONAL BAJO PCT

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
14 de abril de 2011 (14.04.2011)

(10) Número de publicación internacional
WO 2011/044055 A4

(51) Clasificación internacional de Patentes:

A01N 35/06 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)
A01N 25/02 (2006.01) A01P 7/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/US2010/051359

(22) Fecha de la presentación internacional

4 de octubre de 2010 (04.10.2010)

(25) Idioma de la presentación:

alemán

(26) Idioma de la publicación:

alemán

(30) Datos de la prioridad

61/248,878 5 de octubre de 2009 (05.10.2009) US

(71) Solicitante (para todos los estados designados con excepción de US) **MARRONE BIO INNOVATIONS, INC** [US/US]; 2121 Second Street Suite 107b, Davis, CA 95618 (US).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes: (solamente para US) **HUANG, Huazhang** [CN/US]; 2674 Briscoe Place, Woodland, CA 95776 (US). **CAMPBELL, Brian** [US/US]; 375 Becerra Way, Davis, CA 95616 (US).

(74) Representante: **AGRIS, Cheryl, H.**; P.O. Box 8495, Pelham, NY 10803 (US)

(81) Estados designados (en la medida en que no se indique lo contrario para cada tipo de protección nacional disponible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados: (en la medida en que no se indique lo contrario para cada tipo de protección regional disponible): Patente ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW) Patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Patente europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR) OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaración según regla 4.17:

en referencia al derecho de la solicitante para solicitar una patente y obtenerla (regla 4.17 cifra ii)

Publicado:

- Con informe de búsqueda internacional (art. 21 (3))
- Con reivindicaciones enmendadas e informe (art. 19 (1)).

(88) Fecha de publicación del informe de búsqueda internacional: **18.08.2011**

Fecha de publicación de las reivindicaciones enmendadas e informe. **10.11.2011**

(54) Título: **DERIVADOS QUE CONTIENEN ANTRAQUINONA COMO PRODUCTOS AGRÍCOLAS BIOQUÍMICOS**

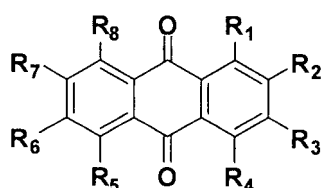
(57) Resumen: Se proveen formulaciones que contienen derivados de antraquinona con una acrecentada efectividad como plaguicidas. Estas formulaciones pueden comprender (a) una preparación que comprende uno o más derivados de antraquinona que tienen una actividad contra plagas de las plantas; (b) uno o más alcoholes C2-C7, o glicoles o lactonas; y (c) uno o más tensioactivos seleccionados en el grupo que consiste en un sulfato, ésteres de ácidos grasos etoxilados, en las que dichos alcoholes y tensioactivos se hallan presentes en cantidades efectivas para la estabilidad de dicha preparación. También se proveen métodos para utilizar dichas formulaciones como plaguicidas.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación que comprende (a) una preparación que comprende uno o más derivados de antraquinona que tienen una actividad contra plagas de las plantas; (b) uno o más alcoholes C2-C7, o glicoles o lactonas; (c) uno o más tensioactivos seleccionados en el grupo que consiste en un sulfato, ésteres de ácidos grasos etoxilados, estando dichos alcoholes y tensioactivos presentes en cantidades efectivas para la estabilidad de dicha preparación, y opcionalmente al menos uno de los siguientes: (d) un anticongelante, (e) un portador y (f) un agente antimicrobiano y en donde el agente antimicrobiano está seleccionado del grupo que consiste en un pesticida químico, biopesticida o producto natural u oleoso con actividad fúngica y/o insecticida.

2. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha preparación que comprende uno o más derivados de antraquinona que tienen una actividad contra plagas de las plantas es un extracto derivado de las familias de las Polygonaceae, Rhamnaceae, Fabaceae, Asphodelaceae y Rubiaceae.

3. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho derivado de antraquinona tiene la estructura



en la que R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 y R8 son hidrógeno, hidroxilo, hidroxilalquilo, halógeno, carboxilo, alquilo, alquioxilo, alquenilo, alqueniloxilo, alquinilo, alquiniloxilo, heterociclilo, grupo aromático o arilo o azúcares.

4. La formulación de acuerdo con la reivindicación 3, en la que dicho derivado de antraquinona ha sido seleccionado en el grupo que consiste en fisciona, emodina, crisofanol, ventiloquinona, glicósido de emodina, glicósido de crisofanol, glicósido de fisciona, 3,4-dihidroxi-1-metoxiantraquinona-2-carboxaldehído y damnacantal.

5. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho derivado de antraquinona se halla presente en una cantidad de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 45% en peso, y/o dicho alcohol o glicol o lactona está presente en una cantidad de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 20% en peso y/o dicho tensioactivo está presente en una cantidad de entre 0,001% y aproximadamente 35% en peso y/o dicho agente antimicrobiano está presente en una cantidad de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 10% en peso y/o dicho anticongelante está presente en una cantidad de aproximadamente 2% a aproximadamente 8% en peso.

6. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho alcohol C2-C7 ha sido seleccionado en el grupo que consiste en etanol, isopropanol, butanol y hexanol, en la que dicho glicol es propilenglicol y en la que dicha lactona es una lactona soluble en agua tal como gamma-butirolactona.

7. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho tensioactivo ha sido seleccionado en el grupo consistente de una sal sulfato, alcohol etoxilado, éster de ácido graso etoxilado, sal sulfato, sal fosfato, alcoholes etoxilados, ésteres de ácidos grasos etoxilados, fenoles etoxilados y ácidos

grasos etoxilados.

8. La formulación de acuerdo con la reivindicación 7, en donde dicho tensioactivo es al menos uno de hexadecanoato de 2-[2-[3,4-bis(2-metoxietoxi)oxolan-2-il]-2-(2-metoxietoxi)etoxi]etilo o laurilsulfato sódico.

9. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el anticongelante es un glicol.

10. La formulación de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el glicol es propilenglicol.

11. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la formulación es una formulación líquida que comprende una preparación que comprende uno o varios derivados de antraquinona que tiene actividad contra plagas de plantas disueltos en hexanol y etanol y también comprende laurilsulfato sódico y propionato de calcio.

12. La formulación de acuerdo con la reivindicación 11, en donde dicha preparación que comprende uno o varios derivados de antraquinona con actividad contra plagas de plantas está presente en una cantidad de aproximadamente 0,001% a 45%, dicho hexanol está presente en la cantidad de aproximadamente 0,1% a 20%, dicho etanol está presente en la cantidad de aproximadamente 1% a 12%, laursulfato de sodio está presente en la cantidad de aproximadamente 0,01% a 15% y propionato de calcio está presente en la cantidad de aproximadamente 0,001% a 10%.

13. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la formulación es una microemulsión que comprende (a) una

preparación que comprende uno o varios derivados de antraquinona con actividad contra plagas de plantas; (b) hexanol; (c) laurilsulfato de sodio; (d) hexadecanoato de 2-[2-[3,4-bis(2-metoxietoxi)oxolan-2-il]-2-(2-metoxietoxi)etoxi]etilo; (e) propionato de calcio; (f) propilenglicol y (g) agua.

14. La formulación de acuerdo con la reivindicación 13, en donde dicha preparación que comprende uno o varios derivados de antraquinona con actividad contra plagas de plantas está presente en una cantidad de aproximadamente 0,001% a 45%, dicho hexanol está presente en la cantidad de aproximadamente 0,1% a 10%, dicho propilenglicol está presente en la cantidad de aproximadamente 1% a 8%, laurilsulfato de sodio está presente en la cantidad de aproximadamente 0,01% a 15% y propionato de calcio está presente en la cantidad de aproximadamente 0,01% a 10%.

15. Una formulación acuosa que comprende (a) una preparación que comprende uno o varios derivados de antraquinona con actividad contra plagas de plantas; (b) una o varias bases; (c) uno o varios cosolventes miscibles con agua.

16. La formulación de acuerdo con la reivindicación 15, en donde al menos uno de (a) dicha base está seleccionado del grupo que consiste en sales de carbonato y sales de hidróxido (b) dicho cosolvente miscible con agua está seleccionado del grupo que consiste en un ácido orgánico, glicol y/o alcohol alifático C2-C7 o una lactona.

17. La formulación de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el derivado de antraquinona con actividad contra plagas de plantas está presente en una cantidad de aproximadamente 0,01

a aproximadamente 45% en peso; la base está presente en una cantidad de aproximadamente 0,2% a 5% y el cosolvente está presente en la cantidad de aproximadamente 0,1% a 15%.

18. La formulación de acuerdo con la reivindicación 15, en donde la formulación comprende dicho derivado de antraquinona con actividad contra plagas de plantas, propilenglicol, un ácido orgánico y una base de hidróxido.

19. Un método para modular la infección fitopatógena, fúngica y/o bacteriana y/o la infestación de las plantas por las plagas en una planta, que comprende aplicar a la planta y/o a las semillas de la misma y/o al sustrato utilizado para cultivar dicha planta, una cantidad de la formulación de acuerdo con la reivindicación 1-18 efectiva para modular dicha infección fitopatógena, fúngica y/o bacteriana y/o infestación de las plantas por las plagas.

20. Uso de (a) una preparación que comprende uno o varios derivados de antraquinona con actividad contra plagas de plantas; (b) uno o varios alcoholes C2-C7 o glicoles o lactonas y (c) uno o varios tensioactivos seleccionados del grupo que consiste en un sulfato para la preparación de una formulación para usar contra plagas de plantas.

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
14 April 2011 (14.04.2011)

(10) International Publication Number
WO 2011/044055 A4

(51) International Patent Classification:

A01N 35/06 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)
A01N 25/02 (2006.01) A01P 7/00 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2010/051359

(22) International Filing Date:

4 October 2010 (04.10.2010)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

61/248,878 5 October 2009 (05.10.2009) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **MAR-RONE BIO INNOVATIONS, INC.** [US/US]; 2121 Second Street Suite 107b, Davis, CA 95618 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **HUANG, Huazhang** [CN/US]; 2674 Briscoe Place, Woodland, CA 95776 (US). **CAMPBELL, Brian** [US/US]; 375 Becerra Way, Davis, CA 95616 (US).

(74) Agent: **AGRIS, Cheryl, H.**; PO Box 8495, Pelham, NY 10803 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

— with amended claims and statement (Art. 19(1))

(88) Date of publication of the international search report:

18 August 2011

Date of publication of the amended claims and statement: 10 November 2011

(54) Title: ANTHROQUINONE CONTAINING DERIVATIVES AS BIOCHEMICAL AGRICULTURAL PRODUCTS

(57) Abstract: Formulations containing anthraquinone derivatives with increased effectiveness as pesticides are provided. These formulations may comprise (a) a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests; (b) one or more C2- C7 alcohols, or glycols or lactones; and (c) one or more surfactants selected from the group consisting of a sulfate, ethoxylated fatty acid esters wherein said alcohols and surfactants are present in amounts effective to stability said preparation. Also provided are methods of using these formulations as pesticides.

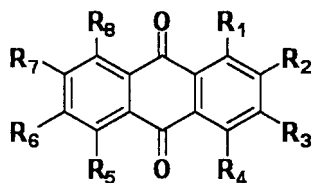
WO 2011/044055 A4

AMENDED CLAIMS

received by the International Bureau on 24.08.11 (24 August 2011)

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A formulation comprising (a) a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests; (b) one or more C2-C7 alcohols, or glycols or lactones; (c) one or more surfactants selected from the group consisting of a sulfate, ethoxylated fatty acid esters wherein said alcohols and surfactants are present in amounts effective to stability said preparation and optionally at least one of (d) an antifreeze, (e) a carrier and (f) an antimicrobial agent and wherein the antimicrobial agent is selected from the group consisting of a chemical pesticide, biopesticide or natural or oil-product having fungicidal and/or insecticidal activity.
2. The formulation according to claim 1, wherein said preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests is an extract derived from the family Polygonaceae, Rhamnaceae, Fabaceae, Asphodelaceae, and Rubiaceae.
3. The formulation according to claim 1, wherein said anthraquinone derivative has the structure



Where R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 and R8 are hydrogen, hydroxyl, hydroxylalkyl, halogen, carboxyl, alkyl, alkyoxyl, alkenyl, alkenyloxyl, alkynyl, alkynyloxyl, heterocyclyl, aromatic, or aryl group or sugars.

4. The formulation according to claim 3, wherein said anthraquinone derivative is selected from the group consisting of physcion, emodin, chrysophanol, ventiloquinone, emodin glycoside, chrysophanol glycoside, physcion glycoside, 3, 4-dihydroxy-1-methoxy anthraquinone-2-carboxaldehyde and damnacanthal.

5. The formulation according to claim 1, wherein said anthraquinone derivative is present in an amount of about 0.01% to about 45% by weight, and/or said alcohol or glycol or lactone is present in an amount of about 0.001% to about 20% by weight and/or said surfactant is present in an amount of between 0.001% to about 35% by weight and/or said antimicrobial agent is present in the amount of about 0.001% to about 10% by weight and/or said anti-freeze is present in the amount of about 2% to about 8% by weight.

6. The formulation according to claim 1, wherein said C2-C7 alcohol is selected from the group consisting of ethanol, isopropanol, butanol and hexanol, wherein said glycol is propylene glycol and wherein said lactone is a water soluble lactone such as gamma-butyrolactone.

7. The formulation according to claim 1, wherein said surfactant is selected from the group consisting of a sulfate salt, ethoxylated alcohol, ethoxylated fatty acid ester, sulfate salt, phosphate salt, ethoxylated alcohols, ethoxylated fatty acid esters, ethoxylated phenols and ethoxylated fatty acids.

8. The formulation according to claim 7, wherein said surfactant is at least one of 2-[2-[3,4-bis(2-methoxyethoxy)oxolan-2-yl]-2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl hexadecanoate or sodium lauryl sulfate.

9. The formulation according to claim 1, wherein the antifreeze is a glycol.

10. The formulation according to claim 9, wherein the glycol is propylene glycol.

11. The formulation according to claim 1, wherein the formulation is a liquid formulation comprising a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests dissolved in hexanol and ethanol and further comprises sodium lauryl sulfate and calcium propionate.

12. The formulation according to claim 11, wherein said preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests is present in an amount of about 0.001% to 45%, said hexanol is present in the amount of about 0.1% to 20%, said ethanol is present in the amount of about 1% to 12%, sodium lauryl sulfate is present in the amount of about 0.01% to 15% and calcium propionate is present in the amount of about 0.001% to 10%.

13. The formulation according to claim 1, wherein the formulation is a microemulsion comprising (a) a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests; (b) hexanol; (c) sodium lauryl sulfate; (d) 2-[2-[3,4-bis(2-methoxyethoxy)oxolan-2-yl]-2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl hexadecanoate; (e) calcium propionate; (f) propylene glycol and (g) water.

14. The formulation according to claim 13, wherein said preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests is present in an amount of about 0.001% to 45%, said hexanol is present in the amount of about 0.1% to 10%, said propylene glycol is present in the amount of about 1% to 8%, sodium lauryl sulfate is present in the amount of about 0.01% to 15% and calcium propionate is present in the amount of about 0.01% to 10%.

15. An aqueous formulation comprising (a) a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests; (b) one or more bases; (c) one or more water miscible co-solvents.

16. The formulation according to claim 15, wherein at least one of (a) said base is selected from the group consisting of carbonate salts and hydroxide salts (b) said water miscible co-solvent is selected from the group consisting of an organic acid, glycol and/or C2-C7 aliphatic alcohol or a lactone.

17. The formulation according to claim 15, wherein the anthraquinone derivative having

activity against plant pests is present in an amount of about 0.01 to about 45% by weight; the base is present in an amount of about 0.2% to 5% and the co-solvent is present in the amount of about 0.1% to 15%.

18. The formulation according to claim 15, wherein the formulation comprises said anthraquinone derivative having activity against plant pests, propylene glycol, an organic acid, and a hydroxide base.

19. A method for modulating phytopathogenic, fungal and/or bacterial infection and/or plant pest infestation in a plant comprising applying to the plant and/or seeds thereof and/or substrate used for growing said plant an amount of the formulation of claim 1-18 effective to modulate said phytopathogenic, fungal and/or bacterial infection and/or plant pest infestation.

20. Use of (a) a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives having activity against plant pests; (b) one or more C2-C7 alcohols or glycols or lactones and (c) one or more surfactants selected from the group consisting of a sulfate for the preparation of a formulation for use against plant pests.

STATEMENT UNDER ARTICLE 19 (1)

Amended Claims Statement

Claims 3-7, 9, 11, and 16-18 have been amended to correct dependencies. Claims 3, 5-7, 9, 11, 13 now depend from claim 1; claim 4 depends from claim 3 and claim 16 depends from claim 15. The basis for the amendment of claim 3 is page 6, lines 9-13; the basis for the amendment of claim 4 is page 4, lines 6-8; the basis for the amendment of claim 5 is page 4, lines 9-12; the basis for the amendment of claim 6 is page 10, lines 14-16 and 22-24; the basis for the amendment of claim 7 is page 11, lines 2-3; the basis of the amendment of claim 9 is page 11, lines 3-5; the basis for the amendment of claim 16 is page 20, lines 20-27; the basis for the amendment of claim 17 is page 11, lines 18-31; the basis for the amendment of claim 18 is page 7, lines 7-9.

TRATADO DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL
EN MATERIA DE PATENTES

Del ORGANISMO DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

PCT

A

AGRIS, CHERYL, H.
PO BOX 8495
PELHAM, NY 10803
USA

INFORME ESCRITO
DEL ORGANISMO DE
BÚSQUEDA INTERNACIONAL

(regla PCT N° 43bis.1)

Fecha de envío (día/mes/año)

24 DE JUNIO DE 2011 (24.06.2011)

Referencia del Solicitante o Agente

MOI-42015-PCT

PROCEDER

Ver abajo, punto 2

Referencia Internacional

PCT/US 2010/051359

Fecha de Presentación Internacional
(día/mes/año)

04 de octubre de 2010
(24.10.2010)

Fecha de Prioridad(día/mes/año)

05 de octubre de 2009
(05.10.2009)

Clasificación Internacional de Patentes (IPK) o clasificación nacional e IPC

A01N 35/ 06 (2006.01), A01N 25/02 (2006.01), A01P 3/00 (2006.01); A01P 7/00 (2006.01)

Solicitante

MARRONE BIO INNOVATIONS, INC. ET AL

1. Este informe contiene indicaciones acerca de los siguientes puntos:

- ☒ Campo N° I Fundamento del informe
- ☐ Campo N° II Prioridad
- ☒ Campo N° III No realización de dictamen alguno sobre novedad, actividad inventiva y aplicabilidad industrial
- ☐ Campo N° IV Carencia de unidad de la invención
- ☒ Campo N° V Resolución fundada según regla PCT 43bis.1(a)(i) con respecto a la novedad, la actividad inventiva y la aplicabilidad industrial; documentos y declaraciones destinados a apoyar esta resolución.
- ☐ Campo N° VI Documentos específicos expuestos
- ☒ Campo N° VII Falencias específicas de la solicitud internacional
- ☒ Campo N° VIII Observaciones específicas a la solicitud internacional

2. PROCEDER

Cuando se solicita un Examen Preliminar Internacional, este informe es válido como informe escrito del organismo encargado de la búsqueda internacional ("IPEA"); esto no es así cuando, según la regla 66.1bis(b), el solicitante elige otro organismo distinto a este como IPEA y el IPEA elegido informó a la Oficina Internacional que los informes escritos de este organismo de búsqueda internacional no serán reconocidos.

Cuando este informe es válido como informe escrito de IPEA, tal como está previsto arriba, el solicitante es intimado a presentar ante IPEA una posición por escrito, y cuando corresponde, modificaciones, en el plazo de 3 meses a partir de la fecha en la que fue remitido el formulario PCT/ISA/220 o en el plazo de 22 meses a partir de la fecha de prioridad, según el plazo que venza más tarde.

Para otras opciones, ver formulario PCT/ISA/220.

3. Para otros detalles, ver las instrucciones del formulario PCT/ISA/220.

Nombre y dirección postal del ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189
Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701
Republic of Korea
Fax N°: 82-42-472-7140

Fecha de confección de
este informe

24 de junio de 2011
(24.06.2011)

Funcionario autorizado

KANG, TAI HYUN

Teléfono N°:

Campo N° I	Fundamento del Informe
1.	Con respecto al idioma, el informe se basa sobre ☒ La solicitud internacional en el idioma en que fue presentada ☐ una traducción del idioma original al siguiente idioma , el que se trata del idioma de la traducción presentada a los efectos de la búsqueda internacional (según las reglas 12.3 y 23.1 b)).
2.	☐ Este informe ha sido confeccionado teniendo en cuenta la rectificación de un error obvio autorizada por o notificada a este Organismo bajo la regla 91 (regla 43bis.1(a)).
3.	Con respecto a la secuencia de nucleótidos y/o aminoácidos revelada en la solicitud internacional, el informe fue confeccionado sobre la siguiente base: a. un listado de secuencias presentado o suministrado ☐ en papel ☐ en forma electrónica b. momento de presentación o suministro ☐ comprendido en la presentación internacional tal como fue presentada ☐ presentado, junto con la solicitud internacional, en forma electrónica ☐ suministrado posteriormente ante este organismo a los efectos de la búsqueda
4.	☐ Habiendo presentado más de una versión o copia de un protocolo de secuencias y/o la tabla correspondiente se deben presentar adicionalmente las declaraciones requeridas de que la información de las copias presentadas posteriormente o adicionales coinciden con la versión original de la solicitud o que no la supera., lo que corresponda
5.	Observaciones adicionales

Campo N° III	No confección de un informe con respecto a la novedad, la actividad inventiva y la aplicabilidad industrial
--------------	---

La cuestión acerca de si la invención reivindicada parece ser novedosa, involucra actividad inventiva (no obvia) o es aplicable industrialmente no fue examinada con respecto a:

☐ la solicitud internacional completa

☒ las reivindicaciones N°: 3-12 y 17-19

porque

☐ las mencionadas solicitud internacional completa o reivindicaciones N° se refieren al siguiente objeto, el que no requiere un examen preliminar internacional (*especificar*):

☒ la descripción, reivindicaciones o ilustraciones (*indicar elementos particulares abajo*) o las mencionadas reivindicaciones N° **8, 10 y 12** son tan poco claras que no se puede confeccionar un informe coherente (*especificar*):
porque las reivindicaciones 8, 10 y 12 se refieren a las reivindicaciones 7, 9 y 11 respectivamente, las que no están desarrolladas de acuerdo con la segunda y tercera frase de la regla 6.4(a)

☐ las reivindicaciones o las mencionadas reivindicaciones N° está apoyadas tan inadecuadamente por la descripción que no se puede confeccionar un informe coherente (*especificar*):

☒ no se confeccionó ningún informe de búsqueda para la solicitud completa o para las mencionadas reivindicaciones N° **3-12 y 17-19** (*especificar*):

☐ no se pudo confeccionar un informe coherente sin el listado de secuencias; el solicitante, en el plazo prescripto:

☐ no suministró sobre papel un listado de secuencias que cumpla con el estándar provisto para ello en el Anexo C de las Instrucciones Administrativas, y tal listado no estaba disponible para el Organismo de Búsqueda Internacional en un formulario y manera aceptable.

☐ no suministró en forma electrónica un listado de secuencias que cumpla con el estándar provisto para ello en el Anexo C de las Instrucciones Administrativas, y tal listado no estaba disponible para el Organismo de Búsqueda Internacional en un formulario y manera aceptable.

☐ no pagó la tasa requerida por la presentación tardía de un listado de secuencias en respuesta a una invitación según las reglas 13ter.1(a) o (b).

☐ para otros detalles, ver campo suplementario

INFORME ESCRITO DEL
ORGANISMO DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional
PCT/US 2010/051359

Campo N° V Resolución fundada según regla PCT 43bis.1(a)(i) con respecto a la novedad, la actividad inventiva y la aplicabilidad industrial; menciones y explicaciones destinadas a apoyar esta resolución

1. Resolución			
Novedad	Si	Reivindicaciones:	<u>1-2, 13-16, 20</u>
	No	Reivindicaciones:	
Actividad inventiva	Si	Reivindicaciones:	<u>1-2, 13-16, 20</u>
	No	Reivindicaciones:	
Aplicabilidad industrial	Si	Reivindicaciones:	<u>1-2, 13-16, 20</u>
	No	Reivindicaciones:	

2. Menciones y explicaciones:

Se hace referencia a los siguientes documentos:

- D1: WO 2005-010315 A2 (ARKION LIFE SCIENCES LLC ET AL) 03 de febrero de 2005
D2: WO 04-000014 A1 (AGRESEARCH LIMITED ET AL) 31 de diciembre de 2003
D3: US 05885604 A (BALLINGER, JR.; KENNETH E.) 23 de marzo de 1999
D4: EP 0173410 A1 (SAMPSON, MICHAEL JAMES ET AL.) 05 de marzo de 1986

1. Novedad y actividad inventiva.

El objeto de las reivindicaciones 1, 2, 13-16 y 20 difiere de estos documentos del estado de la técnica en la formulación que comprende: (a) una preparación consistente en uno o más derivados de antraquinona; (b) uno o más cosolventes miscibles con agua como alcoholes C2-C7 o glicoles o lactonas; (c) uno o más tensoactivos o bases. Y mediante los documentos no resulta obvio para un experto, tomados individualmente o combinados. Por lo tanto, las reivindicaciones 1, 2, 13-16 y 20 cumplen los requisitos del Artículo PCT 33(2) y (3) con respecto a la novedad y a la actividad inventiva.

2. Aplicabilidad industrial

Las reivindicaciones 1, 2, 13-16 y 20 son, según el Artículo 33(4), aplicables industrialmente.

INFORME ESCRITO DEL ORGANISMO DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL		Solicitud Internacional PCT/US 2010/051359
Campo N° VII Falencias específicas de la solicitud internacional		
Se han observado las siguientes falencias en la forma o contenido de la solicitud internacional:		
(1) las reivindicaciones 4-7, 9, 11, 18 y 19 no cumplen con la Regla PCT 6.4(a) porque reivindicaciones múltiples dependientes no deben servir como base de cualquier otra reivindicación dependiente. (2) las reivindicaciones 3-7, 9, 11, 17-19 no cumplen con la Regla PCT 6.4(a) porque la reivindicación múltiple dependiente no se refiere a otra reivindicación como una manera alternativa.		

INFORME ESCRITO DEL ORGANISMO DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL		Solicitud Internacional PCT/US 2010/051359
Campo N° VIII Observaciones específicas sobre la solicitud internacional		
Se realizan las siguientes observaciones acerca de la claridad de las reivindicaciones la descripción, las ilustraciones o sobre la cuestión de si las reivindicaciones están completamente apoyadas por la descripción: <i>La reivindicación 16 está redactada haciendo referencia a la reivindicación 21. Sin embargo, tal reivindicación 21no está redactada en la descripción (Artículo PCT 6).</i>		

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL		Referencia Internacional PCT/US 2010/051359
A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD		
IPC. A01N 35/06 (2006.01), A01N 25/02 (2006.01), A01P 3/00 (2006.01), A01P 7/00 (2006.01)		
Según la clasificación internacional de patentes (IPC) o las clasificaciones nacional e IPC		
B. ÁMBITOS INVESTIGADOS		
Documentación mínima investigada (Sistema de clasificación y símbolos de clasificación) A01N 35/06; E06C; A01M 29/00; A01N 25/32; A01N 25/26		
Publicaciones investigadas pero no pertenecientes al material mínimo investigado, en tanto pertenezcan al ámbito investigado Modelos de utilidad coreanos y solicitudes para modelos de utilidad Modelos de utilidad japoneses y solicitudes para modelos de utilidad		
Banco electrónico de datos consultado durante la búsqueda internacional (nombre del banco de datos y, cuando es posible, expresiones de búsqueda eventualmente empleadas) eKOMPASS(KIPO internal)		
C. ANTECEDENTES CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría	Denominación de la publicación, así como, de ser apropiado, indicación de los pasajes relevantes	Relevante para reivindicación N°
A	WO 2005-010315 A2 (ARKION LIFE SCIENCES LLC ET AL) 03 de febrero de 2005 ver todo el documento	1, 2, 13-16, 20
A	WO 04-000014 A1 (AGRESEARCH LIMITED ET AL) 31 de diciembre de 2003 ver todo el documento	1, 2, 13-16, 20
A	US 05885604 A (BALLINGER, JR.; KENNETH E. 23 de marzo de 1999 ver todo el documento	1, 2, 13-16, 20
A	EP 0173410 A1 (SAMPSON, MICHAEL JAMES ET AL.) 05 de marzo de 1986 ver todo el documento	1, 2, 13-16, 20
☐ Otras publicaciones están listadas en la continuación del campo C ☒ Ver familia de patentes en el anexo		
* Categorías particulares indicadas en publicaciones "A" publicación que define el estado general de la técnica pero no considerada como particularmente importante "B" documento anterior pero publicado recién o después de la de la fecha de presentación internacional "L" publicación adecuada para hacer aparecer como dudosa una reivindicación de prioridad, o mediante la cual debe ser considerada la fecha de divulgación de otra publicación mencionada en el informe de búsqueda o que es indicada por otra razón particular (como realizada) "O" publicación que se refiere a una revelación oral, a una utilización, a una exposición o a otras disposiciones "P" publicación realizada antes de la fecha de presentación internacional pero luego de la fecha de prioridad reivindicada "T" publicaciones posteriores a las difundidas en la fecha de presentación internacional o de la fecha de prioridad y que no colisionan con la solicitud, sino que solo están indicadas para mayor entendimiento del principio fundamental de la invención o de la teoría sobre la cual se basa "X" publicación de particular importancia: la invención reivindicada no puede ser considerada, solo como consecuencia de esta publicación, como novedosa o apoyarse en una actividad inventiva "Y" publicación de particular importancia: la invención reivindicada no puede ser considerada como apoyada en una actividad inventiva cuando puede ser relacionada con una o varias otras publicaciones de esta categoría y tal relación es notoria para un especialista "&" publicación que es miembro de la misma familia		
Fecha de finalización de la búsqueda internacional 24 de junio de 2011 (24.06.2011)		Fecha de envío del Informe de Búsqueda Internacional 24 de junio de 2011 (24.06.2011)
Nombre y Dirección Postal del ISA/KR Oficina de Propiedad Intelectual Coreana Government Complex-Daejeon, 189 Cheongsa-ro, Fax N° 82+-42-472-7140		Funcionario Apoderado KANG, TAI HYUN Telephone N° : 82-42-481-5580

78

Campo II: Observaciones acerca de porque determinadas reivindicaciones no eran investigables (continuación del ítem 2 de la hoja 1)

Este Informe de Búsqueda Internacional no fue realizado con respecto a algunas reivindicaciones, según el artículo 17(2)(a), por las siguientes razones:

1. ☐ Reivindicaciones N°:
porque se refieren a objetos que no requieren ser investigados por este Organismo, a saber:
2. ☒ Reivindicaciones N°: 8, 10, 12
porque se refieren a partes de la Solicitud Internacional que no cumplen con los requisitos prescritos en una extensión que no permite llevar a cabo una búsqueda internacional, específicamente:
las reivindicaciones 8, 10 y 12 se refieren a las reivindicaciones 7, 9 y 11 respectivamente, las que no están desarrolladas de acuerdo con la segunda y tercera frase de la regla 6.4(a)
3. ☒ Reivindicaciones N°: 3-7, 9, 11, 17-19
porque son reivindicaciones dependientes y no están desarrolladas en acordanza con la segunda y la tercera frase de la regla 6.4(a).

Campo III: Observaciones por falta de uniformidad de la invención (continuación del ítem 3 de la hoja 1)

Este Organismo de Búsqueda Internacional encontró invenciones múltiples en esta solicitud internacional, a saber:
Grupo I: la reivindicación independiente 1 y sus reivindicaciones dependientes, y las reivindicaciones independientes 12 y 13 están dirigidas a combinaciones, uso o una combinación que comprende (a) un extracto que contiene derivados de antraquinona que inducen una resistencia de las plantas a fitopatógenos y (b) uno o más agentes fitopatogénicos seleccionados del grupo de (i) agentes antimicrobianos específicos, (ii) un tensoactivo que posee actividad antifúngica y/o un agente de control biológico específico

Grupo II: la reivindicación independiente 8 está dirigida a una combinación sinérgica para ser usada en la modulación de una infección fitopatógena que comprende (a) el mismo extracto vegetal que el grupo I y (b) un agente antimicrobiano, donde no está excluido un benzodiatiazol.

ver hoja adicional

1. ☐ Como todas las tasas adicionales requeridas fueron abonadas en término por el solicitante, este Informe de Búsqueda Internacional cubre todas las reivindicaciones investigables.
2. ☐ Como todas las reivindicaciones investigables pueden ser investigadas sin un esfuerzo que justifique una tasa adicional, este Organismo no solicita ningún pago o tasa adicional.
3. ☐ Como solo algunas de las tasas adicionales fueron abonadas en término por el solicitante, este Informe de Búsqueda Internacional cubre solo aquellas reivindicaciones para los cuales fueron abonadas las tasas, específicamente, las reivindicaciones N°:
4. ☐ Ninguna de las tasas adicionales requeridas fue abonada en término por el solicitante. En consecuencia, este Informe de Búsqueda Internacional está restringido a la invención mencionada inicialmente en las reivindicaciones; estando la misma cubierta por las reivindicaciones N°:

Observaciones sobre protestas

- ☐ Las tasas de búsqueda adicionales fueron acompañadas por la protesta del solicitante y, cuando correspondía, el pago de la tasa de protesta
- ☐ Las tasas de búsqueda adicionales fueron acompañadas por la protesta del solicitante pero la tasa de protesta solicitada no fue pagada en el plazo especificado en la intimación
- ☐ El pago de las tasas de búsquedas adicionales no fue acompañado por ninguna protesta.

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL				Referencia Internacional	
Información de miembros de la familia de patentes				PCT/US 2010/051359	
Documentos de Patente citados en el Informe de Búsqueda		Fecha de la publicación	Miembros de la familia de patentes		Fecha de la publicación
WO 2005-010315 A2	03.02.2005	EP	1675460 A2	05.07.2006	
		US	2005-0019360 A1	27.01.2005	
		US	7488493 B2	10.02.2009	
WO 04-000014 A1	31.12.2003	AU	2003-238757 A1	06.01.2004	
		CA	2489992 A1	31.12.2003	
		EP	1524899 A1	27.04.2005	
		NZ	519685 A	28.01.2005	
		US	2005-0186237 A1	25.08.2005	
US 05885604 A	23.03.1999	AU	2001-245981 B2	22.12.2005	
		CA	2407126 A1	25.10.2001	
		CN	1750757 A	22.03.2006	
		JP	2003-530408 A	14.10.2003	
		KR	10-2002-0087981 A	23.11.2002	
		US	6328986 B1	11.11.2001	
		WO	01-78510 A1	25.10.2001	
		WO	97-37540 A1	16.10.1997	
EP	0173410 A1	05.03.1986	NINGUNO		

68

PCT/US2010/051359

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITYTo:
AGRIS CHERYL H.
PO BOX 8495 PELHAM NY 10803 USA

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) 24 JUNE 2011 (24.06.2011)Applicant's or agent's file reference
MOI-42015-PCTFOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.

PCT/US2010/051359

International filing date (day/month/year)

04 OCTOBER 2010 (04.10.2010)

Priority date(day/month/year)

05 OCTOBER 2009 (05.10.2009)

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC

A01N 35/06(2006.01)I, A01N 25/02(2006.01)I, A01P 3/00(2006.01)I, A01P 7/00(2006.01)I

Applicant

MARRONE BIO INNOVATIONS, INC et al

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☒ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☒ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.
For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189
Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon 302-
701, Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Date of completion of this opinion

24 JUNE 2011 (24.06.2011)

Authorized officer

KANG, TAI HYUN

Telephone No. 82-42-481-5627



WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US2010/051359

Box No. I Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
- ☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

2. ☐ This opinion has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of:

a. a sequence listing filed or furnished

- ☐ on paper
- ☐ in electronic form

b. time of filing or furnishing

- ☐ contained in the international application as filed.
- ☐ filed together with the international application in electronic form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.

4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

5. Additional comments:

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2010/051359

Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

☐ the entire international application

☒ claims Nos. 3-12 and 17-19

because:

☐ the said international application, or the said claims Nos.

relate to the following subject matter which does not require an international search (*specify*):

☒ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. 8, 10 and 12 are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

Since claims 8, 10 and 12 refer to claims 7, 9 and 11 respectively, which are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

☐ the claims, or said claims Nos. are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

☒ no international search report has been established for said claims Nos. 3-12 and 17-19

☐ a meaningful opinion could not be formed without the sequence listing; the applicant did not, within the prescribed time limit:

☐ furnish a sequence listing on paper complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Searching Authority in a form and manner acceptable to it.

☐ furnish a sequence listing in electronic form complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Searching Authority in a form and manner acceptable to it.

☐ pay the required late furnishing fee for the furnishing of a sequence listing in response to an invitation under Rule 13ter.1(a) or (b).

☐ See Supplemental Box for further details.

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2010/051359

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-2,13-16,20	YES
	Claims	NONE	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-2,13-16,20	YES
	Claims	NONE	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-2,13-16,20	YES
	Claims	NONE	NO

2. Citations and explanations :

Reference is made to the following documents:

D1: WO 2005-010315 A2 (ARKION LIFE SCIENCES LLC et al.) 03 February 2005
D2: WO 04-000014 A1 (AGRESEARCH LIMITED et al.) 31 December 2003
D3: US 05885604A A (BALLINGER, JR.; KENNETH E.) 23 March 1999
D4: EP 0173410 A1 (SAMPSON, MICHAEL JAMES et al.) 05 March 1986

1. Novelty and Inventive Step

The subject matter of claims 1, 2, 13-16 and 20 differs from these prior art documents in the formulation comprising (a) a preparation comprising one or more anthraquinone derivatives; (b) one or more water miscible co-solvents such as C2-C7 alcohols, or glycols or lactones; (c) one or more surfactants or bases. And it is not obvious to a person skilled in the art by the documents, taken alone or in combination. Therefore, Claims 1, 2, 13-16 and 20 meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3) with respect to novelty and inventive step.

2. Industrial Applicability

Claims 1, 2, 13-16 and 20 are industrially applicable under PCT Article 33(4).

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2010/051359

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

- (1) Claims 4-7, 9, 11, 18 and 19 do not comply with PCT Rule 6.4(a) because multiple dependent claims should not serve as a basis for any other multiple dependent claim.
- (2) Claims 3-7, 9, 11 and 17-19 do not comply with PCT Rule 6.4(a) because the multiple dependent claim doesn't refer to other claims in the alternative way.

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US2010/051359

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claim 16 is worded in reference to claim 21. However, said claim 21 is not worded in the description (PCT Article 6).

ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

AGRIS, Cheryl, H.
PO Box 8495
Pelham, NY 10803
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year) 29 June 2011 (29.06.2011)	
Applicant's or agent's file reference MOI-42015-PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/US2010/051359	International filing date (day/month/year) 04 October 2010 (04.10.2010)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address MARRONE BIO INNOVATIONS, INC 2121 Second Street Suite 107b Davis, CA 95618 United States of America	State of Nationality US	State of Residence US
	Telephone No. 530-750-2800	
	Facsimile No. 530-750-2802	
	E-mail address	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address MARRONE BIO INNOVATIONS, INC. 2121 Second Street Suite 107b Davis, CA 95618 United States of America	State of Nationality US	State of Residence US
	Telephone No. 530-750-2800	
	Facsimile No. 530-750-2802	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority
☒ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned
	☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Hennequin Francoise
Facsimile No. +41 22 338 70 10	e-mail pt08.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 08

67

Fecha: 2012-04-04 08:33:20 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 87

4

CONSTITUTIONAL PROTECTION 117

MODELO DE UTILIDAD

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa	☐
Incompleta	☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa	☒
Incompleta	☐

DISEÑO INDUSTRIAL

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial	
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño	
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas	
Completa ☐		Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado	
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado	
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas	
Completa ☐		Incompleta ☐