

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902032136A1

Publication Date

20130915

Applicant

ISAGRO S.P.A.

Title

"COMPOSIZIONI SINERGICHE AD ATTIVITA' FUNGICIDA E RELATIVO
USO"

- 1 -

“Composizioni sinergiche ad attività fungicida e relativo uso”

La presente invenzione riguarda composizioni di
5 prodotti ad attività fungicida e il loro uso per il controllo di funghi fitopatogeni di importanti colture agricole.

Più in particolare, oggetto della presente invenzione sono nuove composizioni fungicide sinergiche
10 contenenti fenilammidine sostituite da specifici gruppi ed uno o più prodotti ad attività fungicida.

Fenilammidine ad attività fungicida sono descritte nelle domande di brevetto internazionale WO 2000/46184, WO 2003/093224, WO 2007/031508, WO 2007/031512, WO
15 2007/031513, WO 2007/031523, WO 2007/031524, WO 2008/110279 e in WO 2012/025450.

Nell'applicazione di prodotti fungicidi per uso agricolo è pratica diffusa combinare due o più prodotti aventi un diverso meccanismo d'azione, sia per
20 allargare lo spettro d'azione delle miscele rispetto ai prodotti usati singolarmente, sia per prevenire l'insorgere di fenomeni di resistenza da parte dei microorganismi fitopatogeni, fenomeni che nel tempo tendono a ridurre l'efficacia dei prodotti fungicidi
25 utilizzati.

Nella domanda di brevetto internazionale WO 2003/024219 sono descritte combinazioni di N-etil-N-metil-N'-[4-(cloro-3-trifluorometilfenossi)-2,5-xilil]-formammidina, con fluquinconazole o fenpropimorph, ed
30 il loro utilizzo per il controllo di alcune importanti malattie del grano.

A parte l'incertezza della struttura della

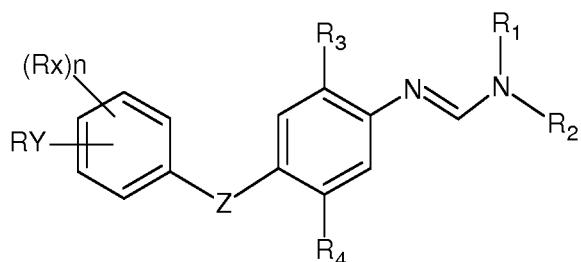
fenilammidina, per la quale non viene definita la posizione dell'atomo di cloro sull'anello fenossi, secondo questo documento l'aggiunta di 125 g/ha della fenilammidina a 100 g/ha di fluquinconazole od a 750 g/ha di fenpropimorph migliora l'efficienza delle due combinazioni rispetto a quella di fluquinconazole e fenpropimorph usati da soli. Non vengono però forniti dati sperimentali a supporto di questa affermazione; questi risultati non possono quindi essere considerati di per sé sorprendenti, in quanto i dichiarati effetti migliorati sono ottenuti utilizzando quantitativi di prodotti fungicidi superiori a quelli dei composti utilizzati da soli (225 g/ha rispetto a 100 g/ha per la composizione con fluquinconazole, 875 g/ha rispetto a 750 g/ha per la composizione con fenpropimorph), e non è quindi possibile attribuirlo con certezza ad una sinergia dei prodotti utilizzati in combinazione.

La Richiedente ha ora trovato che alcune specifiche fenilammidine descritte nella domanda di brevetto internazionale WO 2012/025450, ed alcuni loro analoghi strutturali, quando combinate con una serie di fungicidi noti esibiscono un notevole effetto sinergico che consente di ottenere un'efficacia fungicida delle combinazioni decisamente superiore a quella attesa sulla base delle attività fungicide dei prodotti utilizzati singolarmente.

Costituiscono pertanto un primo oggetto della presente invenzione composizioni fungicide sinergiche comprendenti:

[A] almeno una fenilammidina di formula generale (I):

- 3 -



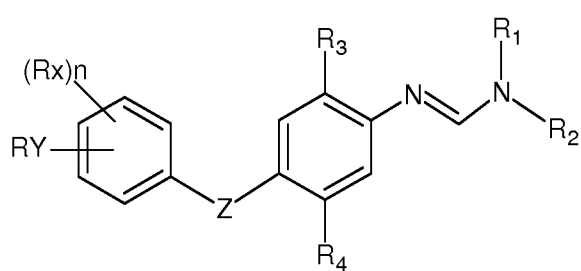
(I)

in cui:

- R rappresenta un alchile C_2-C_6 , aloalchile C_2-C_6 ,
5 cicloalchile C_3-C_6 , alocicloalchile C_3-C_6 , ciclo-
alchilalchile C_4-C_7 , alocicloalchilalchile C_4-C_7 ;
 - Y rappresenta un atomo di ossigeno od un atomo di
zolfo;
 - Rx rappresenta un atomo di alogeno, un alchile C_1-C_6 ,
10 un aloalchile C_1-C_6 ;
 - n rappresenta 0 o 1;
 - Z rappresenta un atomo di ossigeno, un atomo di
zolfo, un gruppo SO, un gruppo SO_2 ;
 - R_1 rappresenta un alchile C_2-C_6 ;
 - 15 - R_2 rappresenta un alchile C_1-C_6 ;
- oppure R_1 ed R_2 , congiuntamente all'atomo di N cui sono
legati, formano un anello eterociclico contenente da 4
a 7 atomi, eventualmente sostituito da atomi di
alogeno;
- 20 - R_3 ed R_4 , uguali o diversi tra loro, rappresentano un
atomo di idrogeno, un atomo di alogeno, un alchile C_1-
 C_6 , un alcossile C_1-C_6 , un aloalcossile C_1-C_6 , un gruppo
 CF_3 , un gruppo CF_2H , un gruppo CFH_2 , un gruppo ciano;
- [B] almeno un composto ad attività fungicida scelto tra
25 uno dei seguenti gruppi:
- a) azoli;
 - b) amminoderivati;

- c) succinato-deidrogenasi inibitori (SDHI);
 d) strobilurine;
 e) anti-oidici specifici;
 g) benzimidazoli ed analoghi;
 5 h) dicarbossimmidi;
 i) fungicidi policlorurati multisito
 l) induttori di resistenza sistemica acquisita (SAR);
 m) fenilpirroli;
 n) acilalanine;
 10 o) antiperonosporici;
 p) ditiocarbammati;
 q) acido fosforoso e suoi sali inorganici od organici,
 poltiglia bordolese, carpropamid, copper hydroxide,
 copper oxychloride, copper sulphate, fenhexamid,
 15 fenpyrazamine, fluazinam, fosetyl-aluminium,
 sylthiofam, tebufloquin, zoxamid.

Esempi rappresentativi di composti di formula generale (I) sono quelli in cui RY, (Rx)n, Z, R₁, R₂, R₃ e R₄ assumono i significati riportati in tabella 1.



(I)

Tabella 1.

N.	RY	(Rx) n	Z	R ₃	R ₄	R ₁	R ₂
1	3-HCF ₂ CF ₂ O	–	S	Me	Me	Et	Me
2	3-HCF ₂ CF ₂ S	–	S	Me	Me	Et	Me
3	3-HCF ₂ CF ₂ S	–	O	Me	Me	Et	Me

4	3-HCF ₂ CF ₂ O	-	O	Me	Me	Et	Me
5	3-HCF ₂ CF ₂ O	4-Cl	S	Me	Me	Et	Me
6	3-HCF ₂ CF ₂ S	4-Cl	O	Me	Me	Et	Me
7	3-HCF ₂ CF ₂ O	4-F	S	Me	Me	Et	Me
8	3-HCF ₂ CF ₂ S	4-F	O	Me	Me	Et	Me
9	3-CF ₃ CH ₂ O	-	S	Me	Me	Et	Me
10	3-CF ₃ CH ₂ O	4-Cl	S	Me	Me	Et	Me

Composti di formula generale (I) preferiti nelle composizioni oggetto della presente invenzione sono:

composto 1: N-etil-N-metil-N'-{4-[3-(1,1,2,2-tetrafluoroetossi)feniltio]-2,5-xilil}formammidina;

composto 3: N-etil-N-metil-N'-{4-[3-(1,1,2,2-tetrafluoroetiltio)fenossi]-2,5-xilil}formammidina;

composto 5: N-etil-N-metil-N'-{4-[4-cloro-3-(1,1,2,2-tetrafluoroetossi)feniltio]-2,5-xilil}formammidina;

composto 7: N-etil-N-metil-N'-{4-[4-fluoro-3-(1,1,2,2-tetrafluoroetossi)feniltio]-2,5-xilil}formammidina.

I composti tra cui scegliere i componenti [B] delle composizioni sono indicati con il nome internazionale ISO; le strutture chimiche, i dati chimico-fisici e le caratteristiche biologiche di questi composti sono per lo più riportati nel "Pesticide Manual", C.D.S. Tomlin, 15^a Edizione, 2009, British Crop Production Council Editore.

Componenti [B] preferiti delle composizioni oggetto della presente invenzione sono:

a) azoli: azaconazole, bitertanol, bromuconazole, cyproconazole, difenoconazole, epoxyconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flusilazole, flutriafol, hexaconazole, imazalil, ipconazole, metconazole,

- myclobutanil, penconazole, propiconazole, prochloraz, prothio-conazole, simeconazole, tebuconazole, tetraconazole, triadimefon, triadimenol, triflumizole, triticonazole;
- 5 b) amminoderivati: aldimorph, dodine, dodemorph, fenpropimorph, fenpropidin, guazatine, iminoctadine, spiroxamine, tridemorph;
- c) SDHI: bixafen, boscalid, carboxin, fluopyram, flutolanil, fluxapyroxad, furametpyr, isopyrazam, oxy-carboxin, penflufen, penthiopyrad, sedaxane, thifluzamide;
- 10 d) strobilurine: azoxystrobin, dimoxystrobin, fluoxastrobin, kresoxim-methyl, metominostrobin, oryastrobin, picoxystrobin, pyraclostrobin, pyrametostrobin, pyraoxostrobin, trifloxystrobin;
- 15 e) anti-oidici specifici: cyflufenamid, flutianil, metrafenone, proquinazid, pyriofenone, quinoxifen;
- f) anilinopirimidine: pyrimethanil, mepanipyrim, cyprodinil;
- 20 g) benzimidazoli ed analoghi: carbendazim, benomyl, thiabendazole, thiophanate-methyl;
- h) dicarbossimmidi: iprodione, procymidone;
- i) fungicidi policlorurati multisito: captafol, captan, chlorothalonil, folpet;
- 25 l) induttori di SAR: acibenzolar, probenazole, isotianil, tiadinil;
- m) fenilpirroli: fenpiclonil, fludioxonil;
- n) acilalanine: benalaxyl, benalaxyl-M, furalaxyl, metalaxyl, metalaxyl-M;
- 30 o) antiperonosporici: ametoctradin, amisulbrom, benthiavalicarb, cyazofamid, cymoxanil, dimethomorph, ethaboxam, famoxadone, fenamidone, flumetover,

flumorph, fluopicolide, iprovalicarb, mandipropamid, valifenalate;

p) ditiocarbammati: maneb, mancozeb, propineb, zineb.

Componenti [B] particolarmente preferiti fra
5 quelli sopra citati sono:

a) cyproconazole, difenoconazole, epoxyconazole, flutriafol, penconazole, prochloraz, prothioconazole, tebuconazole, tetraconazole;

b) fenpropimorph, spiroxamine;

10 c) bixafen, boscalid, carboxin, fluopyram, fluxa-pyroxad, isopyrazam, penthiopyrad, sedaxane;

d) azoxystrobin, fluoxastrobin, kresoxim-methyl, picoxystrobin, pyraclostrobin, trifloxystrobin;

e) metrafenone, proquinazid;

15 f) mepanipyrim, cyprodinil;

g) iprodione, procymidone;

h) carbendazim, thiophanate-methyl;

i) chlorothalonil.

Composizioni preferite sono quelle costituite da:

20 C1: composto 1 + tetraconazole;

C2: composto 1 + tebuconazole;

C3: composto 1 + cyproconazole;

C4: composto 1 + difenoconazole;

C5: composto 1 + epoxyconazole;

25 C6: composto 1 + flutriafol;

C7: composto 1 + penconazole;

C8: composto 1 + prothioconazole;

C9: composto 1 + prochloraz;

C10: composto 1 + fenpropimorph;

30 C11: composto 1 + spiroxamine;

C12: composto 1 + bixafen;

C13: composto 1 + boscalid;

- C14: composto 1 + carboxin;
C15: composto 1 + fluopyram;
C16: composto 1 + fluxapyroxad;
C17: composto 1 + isopyrazam;
5 C18: composto 1 + penthiopyrad;
C19: composto 1 + sedaxane;
C20: composto 1 + azoxystrobin;
C21: composto 1 + fluoxastrobin;
C22: composto 1 + kresoxim-methyl;
10 C23: composto 1 + picoxystrobin;
C24: composto 1 + pyraclostrobin;
C25: composto 1 + trifloxystrobin;
C26: composto 1 + metrafenone;
C27: composto 1 + proquinazid;
15 C28: composto 1 + mepanipyrim;
C29: composto 1 + cyprodinil;
C30: composto 1 + iprodione;
C31: composto 1 + procymidone;
C32: composto 1 + carbendazim;
20 C33: composto 1 + thiophanate-methyl;
C34: composto 1 + chlorothalonil;
C35: composto 3 + tetraconazole;
C36: composto 3 + tebuconazole;
C37: composto 3 + cyproconazole;
25 C38: composto 3 + difenoconazole;
C39: composto 3 + epoxyconazole;
C40: composto 3 + flutriafol;
C41: composto 3 + penconazole;
C42: composto 3 + prothioconazole;
30 C43: composto 3 + prochloraz;
C44: composto 3 + fenpropimorph;
C45: composto 3 + spiroxamine;

- C46: composto 3 + bixafen;
C47: composto 3 + boscalid;
C48: composto 3 + carboxin;
C49: composto 3 + fluopyram;
5 C50: composto 3 + fluxapyroxad;
C51: composto 3 + isopyrazam;
C52: composto 3 + penthiopyrad;
C53: composto 3 + sedaxane;
C54: composto 3 + azoxystrobin;
10 C55: composto 3 + fluoxastrobin;
C56: composto 3 + kresoxim-methyl;
C57: composto 3 + picoxystrobin;
C58: composto 3 + pyraclostrobin;
C59: composto 3 + trifloxystrobin;
15 C60: composto 3 + metrafenone;
C61: composto 3 + proquinazid;
C62: composto 3 + mepanipyrim;
C63: composto 3 + cyprodinil;
C64: composto 3 + iprodione;
20 C65: composto 3 + procymidone;
C66: composto 3 + carbendazim;
C67: composto 3 + thiophanate-methyl;
C68: composto 3 + chlorothalonil;
C69: composto 1 + tetraconazole + azoxystrobin;
25 C70: composto 1 + tetraconazole + azoxystrobin.

I composti di formula generale (I) in cui Z
rappresenta un atomo di zolfo sono preparati come
descritto nel WO 2012/025450; da questi possono essere
preparati i prodotti in cui Z rappresenta SO od SO₂ per
30 ossidazione dell'atomo di S con un agente ossidante,
quale ad esempio l'acido meta-cloroperbenzoico; i
composti in cui Z rappresenta un atomo di ossigeno

possono essere preparati secondo i metodi descritti nel WO 2012/025450 per le 4-feniltio-fenilammidine, a partire dai corrispondenti 4-fenossi derivati.

Come detto, le composizioni fungicide oggetto
5 della presente invenzione esibiscono uno spiccato effetto sinergico, che può essere valutato applicando la formula di Colby ("Weeds", 1967, 15, pag. 20-22):

$$E_t = E_A + E_B - (E_A \cdot E_B / 100)$$

in cui E_t è la percentuale di efficacia attesa per la
10 composizione contenente i composti A e B alle dosi $d_A + d_B$, E_A è la percentuale d'efficacia osservata per il componente A alla dose d_A , E_B è la percentuale d'efficacia osservata per il componente B alla dose d_B .

Quando l'efficacia osservata per la composizione
15 A+B (E_{A+B}) è superiore all'efficacia attesa secondo la formula di Colby ($E_{A+B}/E_t > 1$), si è in presenza di un effetto sinergico.

Nel caso di combinazioni ternarie, la formula di Colby assume la forma:

20 $E_t = E_A + E_{B1} + E_{B2} - (E_A \cdot E_{B1} + E_A \cdot E_{B2} + E_{B1} \cdot E_{B2} / 100) + (E_A \cdot E_{B1} \cdot E_{B2} / 10000)$
in cui E_t è la percentuale di efficacia attesa per la composizione contenente i composti A, B1 e B2 alle dosi $d_A + d_{B1} + d_{B2}$, E_A è la percentuale d'efficacia osservata per il componente A alla dose d_A , E_{B1} è la percentuale
25 d'efficacia osservata per il componente B1 alla dose d_{B1} , E_{B2} è la percentuale d'efficacia osservata per il componente B2 alla dose d_{B2} . Quando l'efficacia osservata per la composizione A+B1+B2 ($E_{A+B1+B2}$) è superiore all'efficacia attesa secondo la formula di
30 Colby ($E_{A+B1+B2}/E_t > 1$), si è in presenza di un effetto sinergico.

Per gli elevati effetti sinergici, l'ampiezza

dello spettro d'azione, la sensibile riduzione dei fenomeni di resistenza da parte dei microorganismi target, le composizioni oggetto della presente invenzione esibiscono un'attività fungicida molto elevata, che si esplica nei confronti di numerosi funghi fitopatogeni che attaccano importanti colture agricole.

Esempi di funghi fitopatogeni che possono essere efficacemente trattati e combattuti con le composizioni della presente invenzione sono quelli appartenenti alle classi dei Basidiomiceti, Ascomiceti, Deuteromiceti o funghi imperfetti, Oomiceti: *Puccinia* spp., *Ustilago* spp., *Tilletia* spp., *Uromyces* spp., *Phakopsora* spp., *Rhizoctonia* spp., *Erysiphe* spp., *Sphaerotheca* spp., *Podosphaera* spp., *Uncinula* spp., *Helminthosporium* spp., *Rhynchosporium* spp., *Pyrenophora* spp., *Monilinia* spp., *Sclerotinia* spp., *Septoria* spp. (*Mycosphaerella* spp.), *Venturia* spp., *Botrytis* spp., *Alternaria* spp., *Fusarium* spp., *Cercospora* spp., *Cercosporella herpotrichoides*, *Colletotrichum* spp., *Pyricularia oryzae*, *Sclerotium* spp., *Phytophthora* spp., *Pythium* spp., *Plasmopara viticola*, *Peronospora* spp., *Pseudoperonospora cubensis*, *Bremia lactucae*.

Le principali colture che possono essere protette con le composizioni secondo la presente invenzione comprendono cereali (grano, orzo, segale, avena, riso, mais, sorgo, ecc.), fruttiferi (melo, pero, susino, pesco, mandorlo, ciliegio, banana, vite, fragola, lampone, mora, ecc.), agrumi (arancio, limone, mandarino, pompelmo, ecc.), leguminose (fagiolo, pisello, lenticchia, soia, ecc.), orticole (spinacio, lattuga, asparago, cavolo, carota, cipolla, pomodoro,

patata, melanzana, peperone, ecc.), cucurbitacee (zucca, zuccina, cetriolo, melone, anguria, ecc.), piante oleaginose (girasole, colza, arachide, ricino, cocco, ecc.), tabacco, caffè, tè, cacao, barbabietola
5 da zucchero, canna da zucchero, cotone.

In particolare, le composizioni della presente invenzione si sono dimostrate notevolmente efficaci nel controllo di *Plasmopara viticola* su vite, *Phytophthora infestans* e *Botrytis Cinerea* su pomodoro, *Puccinia*
10 *recondita*, *Erisiphae graminis*, *Helminthosporium teres*, *Septoria nodorum* e *Fusarium* spp. su cereali, nel controllo di *Phakopsora pachyrhizi* su soia, nel controllo di *Uromyces Appendiculatus* su fagiolo, nel controllo di *Venturia inaequalis* su melo, nel controllo
15 di *Sphaerotheca fuliginea* su cetriolo.

Inoltre, le composizioni della presente invenzione sono efficaci anche nel controllo di batteri e virus fitopatogeni, quali ad esempio *Xanthomonas* spp., *Pseudomonas* spp., *Erwinia amylovora*, il virus del
20 mosaico del tabacco.

Le composizioni oggetto della presente invenzione sono in grado di esplicare un'azione fungicida che può essere a carattere curativo, preventivo od eradicante, ed in generale esibiscono una fitotossicità molto bassa
25 o nulla sulle colture trattate.

E' quindi ulteriore oggetto della presente invenzione l'uso delle composizioni fungicide sinergiche sopra descritte per il controllo di funghi fitopatogeni in colture agricole.

30 Per gli impieghi pratici in agricoltura è spesso preferibile utilizzare le composizioni fungicide secondo la presente invenzione sotto forma di opportune

formulazioni.

I composti di formula generale (I) ed i composti fungicidi che costituiscono i componenti [B] della composizione possono essere sia formulati separatamente
5 e miscelati nel diluente prescelto (ad esempio acqua) al momento del trattamento, oppure combinati insieme in un'unica formulazione prima del trattamento.

Sia nel caso dei composti formulati separatamente, sia nel caso dei componenti [A] e [B] combinati insieme
10 in formulazioni pronte all'uso, le formulazioni possono presentarsi sotto forma di polveri secche, polveri bagnabili, concentrati emulsionabili, emulsioni, microemulsioni, paste, granuli, granuli disperdibili in acqua, soluzioni, sospensioni, ecc.: la scelta del tipo
15 di formulazione dipenderà sia dalle caratteristiche dei componenti A e B, sia dall'impiego specifico.

Le composizioni fungicide vengono preparate in maniera nota, per esempio diluendo le sostanze attive con un mezzo diluente solido o liquido, eventualmente
20 in presenza di agenti tensioattivi, disperdenti, sospensivanti, stabilizzanti, adiuvanti, ecc..

Come diluenti solidi, o supporti, possono essere ad esempio utilizzati: silice, caolino, bentonite, talco, farina fossile, dolomite, carbonato di calcio,
25 magnesite, gesso, argille, silicati sintetici, attapulgit, sepiolite.

Come solventi o diluenti liquidi possono essere ad esempio utilizzati, oltre all'acqua, solventi organici aromatici (xiloli o miscele di alchilbenzoli,
30 clorobenzene, ecc.), paraffine (frazioni di petrolio), alcoli (metanolo, propanolo, butanolo, ottanolo, glicerina, ecc.), esteri (acetato di etile, di

isobutile, alchil carbonati, esteri alchilici dell'acido adipico, esteri alchilici dell'acido glutarico, esteri alchilici dell'acido succinico, esteri alchilici dell'acido lattico, ecc.), olii
5 vegetali (olio di colza, olio di girasole, olio di soia, olio di ricino, olio di mais, olio di arachidi, e loro esteri alchilici), chetoni (cicloesanone, acetone, acetofenone, isoforone, etilamilchetone, ecc.), ammidi (N,N-dimetilformammide, N-metilpirrolidone, ecc.),
10 solfossidi e solfoni (dimetilsolfossido, dimetilsolfone, ecc.), e loro miscele.

Come tensioattivi possono essere utilizzati sali di sodio, di calcio, di potassio, di trietilammina o trietanolammina di alchilnaftalensolfonati, poli-
15 naftalensolfonati, alchilsolfonati, arilsolfonati, alchilarilsolfonati, policarbossilati, solfosuccinati, alchilsolfosuccinati, lignin solfonati, alchilsolfati; ed ancora possono essere utilizzati alcoli grassi polietossilati, alchilfenoli polietossilati, esteri del
20 sorbitolo polietossilati, polipropossi polietossilati (polimeri a blocchi).

Le composizioni fungicide possono anche contenere additivi speciali per particolari scopi, ad esempio anticongelanti quali glicole propilenico, oppure agenti
25 adesivanti quali gomma arabica, alcool polivinilico, polivinilpirrolidone, ecc..

Qualora lo si desideri, è possibile aggiungere alle composizioni fungicide contenenti i composti di formula generale (I) ed i componenti [B], altri
30 principi attivi con essi compatibili, quali ad esempio fungicidi diversi dai componenti [A] e [B] sopra descritti, insetticidi, fitoregolatori, antibiotici,

erbicidi, fertilizzanti e/o loro miscele.

Esempi di fungicidi, diversi dai componenti [A] e [B], che possono essere inclusi nelle composizioni fungicide oggetto della presente invenzione sono qui

5 riportati con il loro nome internazionale ISO: ampropylfos, anilazine, blasticidin-S, bupirimate, buthiobate, chinomethionat, chloroneb, chlozolate, debacarb, dichlofluanid, dichlone, diclobutrazol, diclomezine, dicloran, diclocymet, diethofencarb,

10 diflumetorim, dimethirimol, diniconazole, dinocap, dipyrithione, ditalimfos, dithianon, edifenphos, etaconazole, ethirimol, ethoxyquin, etridiazole, fenaminosulf, fenapanil, fenarimol, fenfuram, fenoxanil, fentin, ferbam, ferimzone, fluoroimide,

15 fluotrimazole, flusulfamide, fuberidazole, furconazole, furconazole-cis, hymexazol, hydroxy-quinoline sulfate, imibenconazole, iprobenfos, isoprothiolane, kasugamycin, mancopper, mebenil, mepronil, meptyldinocap, methfuroxam, metiram, metsulfovax,

20 natamycin, nicobifen, nitrothal-isopropyl, nuarimol, ofurace, oxadixyl, oxpoconazole, pefurazoate, pencycuron, pentachlorofenol e suoi sali, phthalide, piperalin, polyoxins, propamocarb, prothiocarb, pyracarbolid, pyrazophos, pyribencarb, pyrifenox,

25 pyroquilon, pyroxyfur, quinacetol, quinazamid, quinconazole, quintozone, rabenzazole, streptomycin, thiadifluor, thicyofen, thiram, tioxyimid, tolclofos-methyl, tolylfluanid, triarimol, triazbutil, triazoxide, tricyclazole, triforine, uniconazole,

30 uniconazole-P, validamycin, vinclozolin, ziram, sulfur.

I rapporti in peso dei componenti [A] e [B] nelle suddette composizioni variano a seconda dei composti

prescelti e possono essere di norma compresi tra 1:100 e 100:1, preferibilmente tra 1:10 e 10:1.

La concentrazione totale dei componenti [A] e [B] nelle suddette composizioni può variare entro un ampio
5 intervallo; in generale essa è compresa tra 1% e 99% in peso rispetto al peso totale della composizione, preferibilmente tra 5% e 90% in peso rispetto al peso totale della composizione.

L'applicazione delle composizioni oggetto della
10 presente invenzione può avvenire su ogni parte della pianta, per esempio su foglie, steli, rami o radici, oppure sui semi stessi prima della semina, oppure sul terreno in cui cresce la pianta.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è
15 quindi un metodo per il controllo di funghi fitopatogeni in colture agricole, che comprende applicare almeno una dose efficace e non fitotossica di almeno una composizione fungicida sinergica del tiposopra descritto su una parte qualsiasi delle piante
20 da proteggere oppure sul terreno in cui crescono dette piante.

La quantità totale di componenti [A] e [B] da applicare per ottenere l'effetto desiderato può variare in funzione di diversi fattori quali, ad esempio, i
25 composti utilizzati, la coltura da preservare, il tipo di patogeno, il grado di infezione, le condizioni climatiche, il metodo di applicazione, la formulazione adottata.

Dosi complessive di componenti [A] e [B] comprese
30 tra 10 g e 5 kg per ettaro di coltura agricola forniscono, in genere, un controllo sufficiente.

Allo scopo di meglio descrivere l'invenzione

vengono ora forniti i seguenti esempi che sono da ritenersi illustrativi e non limitativi della stessa.

ESEMPIO 1

5 **Determinazione dell'attività fungicida preventiva (5 giorni) contro *Puccinia recondita* su grano.**

Foglie di piante di grano di varietà Salgemma, allevate in vaso in ambiente condizionato a 20° C e al 70% di U.R. (Umidità Relativa), sono state trattate per
10 irrorazione di ambedue le pagine con i composti e le combinazioni sotto esame.

Dopo 5 giorni di permanenza in ambiente condizionato, le piante trattate ed il testimone (pianta non trattata) sono state irrorate su entrambe
15 le pagine fogliari con una sospensione acquosa di conidi di *Puccinia recondita* (2 mg di inoculo per 1 ml di soluzione per infezione).

Dopo l'irrorazione, le piante sono state mantenute in ambiente saturo di umidità e temperatura compresa
20 tra i 18 e 24°C per il periodo di incubazione del fungo (1 giorno).

Al termine di detto periodo, le piante sono state poste in serra con U.R. 70% e temperatura di 18-24 °C per 14 giorni.

25 Trascorso questo periodo di tempo, sono comparsi i sintomi esteriori del patogeno ed è stato quindi possibile procedere alla valutazione dell'intensità dell'infezione mediante valutazione visiva. L'attività fungicida è espressa come percentuale di area fogliare
30 non colpita rispetto al testimone: prevede come estremi il valore 100 (pianta sana) ed il valore 0 (pianta completamente infetta).

- 18 -

La sinergia delle composizioni è stata valutata con la formula di Colby:

$$E_t = E_A + E_B - (E_A \cdot E_B / 100)$$

in cui E_t è la percentuale di efficacia attesa per la
 5 composizione contenente i composti A e B alle dosi $d_A + d_B$, E_A è la percentuale d'efficacia osservata per il componente A alla dose d_A , E_B è la percentuale d'efficacia osservata per il componente B alla dose d_B .

Quando l'efficacia osservata per la composizione A
 10 + B (E_{A+B}) è superiore all'efficacia attesa secondo la formula di Colby ($E_{A+B}/E_t > 1$), si è in presenza di un effetto sinergico.

I risultati ottenuti con i composti e le
 combinazioni utilizzate sono riportati in Tabella 2.

15

Tabella 2.

Composto (A, B) o Composizione (C)	Dose (ppm)	E_A, E_B, E_{A+B}	E_t Colby	E_{A+B}/E_t
composto 1 (A) (EC 5% ¹)	7,5	55	–	–
tetraconazole (B) (EW 4% ¹)	7,5	40	–	–
composto 1 (EC 5% ¹) + tetraconazole (EW 4% ¹) (C1-a)	7,5 + 7,5	100	73	1,37

EC = concentrato emulsionabile;

EW = emulsione olio/acqua.

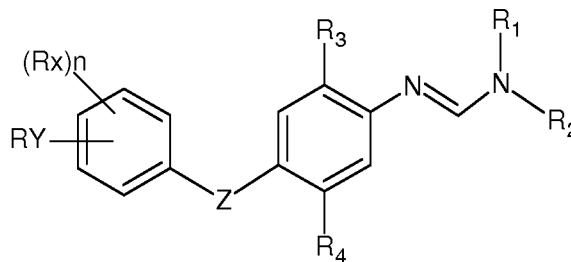
¹ = percentuali in peso di composto riferito al peso
 20 complessivo di EC o EW

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Composizioni fungicide sinergiche comprendenti:

[A] almeno una fenilammidina di formula generale (I):



(I)

in cui:

- R rappresenta un alchile C₂-C₆, aloalchile C₂-C₆,
cicloalchile C₃-C₆, alocicloalchile C₃-C₆,
10 cicloalchilalchile C₄-C₇, alocicloalchilalchile C₄-C₇;
- Y rappresenta un atomo di ossigeno od un atomo di
zolfo;
- Rx rappresenta un atomo di alogeno, un alchile C₁-C₆,
un aloalchile C₁-C₆;
- 15 - n rappresenta 0 o 1;
- Z rappresenta un atomo di ossigeno, un atomo di
zolfo, un gruppo SO, un gruppo SO₂;
- R₁ rappresenta un alchile C₂-C₆;
- R₂ rappresenta un alchile C₁-C₆;
- 20 oppure R₁ ed R₂, congiuntamente all'atomo di N cui sono
legati, formano un anello eterociclico contenente da 4
a 7 atomi, eventualmente sostituito da atomi di
alogeno;
- R₃ ed R₄, uguali o diversi tra loro, rappresentano un
25 atomo di idrogeno, un atomo di alogeno, un alchile C₁-
C₆, un alcossile C₁-C₆, un aloalcossile C₁-C₆, un gruppo
CF₃, un gruppo CF₂H, un gruppo CFH₂, un gruppo ciano;

[B] almeno un composto ad attività fungicida scelto tra uno dei seguenti gruppi:

- a) azoli;
- b) amminoderivati;
- 5 c) succinato-deidrogenasi inibitori (SDHI);
- d) strobilurine;
- e) anti-oidici specifici;
- f) anilinopirimidine;
- g) benzimidazoli ed analoghi;
- 10 h) dicarbossimmidi;
- i) fungicidi policlorurati multisito;
- l) induttori di resistenza sistemica acquisita (SAR);
- m) fenilpirroli;
- n) acilalanine;
- 15 o) antiperonosporici;
- p) ditiocarbammati;
- q) acido fosforoso e suoi sali inorganici od organici, poltiglia bordolese, carpropamid, copper hydroxide, copper oxychloride, copper sulphate, fenhexamid,
- 20 fenpyrazamine, fluazinam, fosetyl-aluminium, sylthiofam, tebufloquin, zoxamid.

2. Composizioni secondo la rivendicazione 1, in cui il composto di formula (I) è scelto tra:

- composto 1: N-etil-N-metil-N'-{4-[3-(1,1,2,2-tetra-
- 25 fluoroetossi)-feniltio]-2,5-xilil}formammidina;
- composto 3: N-etil-N-metil-N'-{4-[3-(1,1,2,2-tetra-
- fluoroetiltio)fenossi]-2,5-xilil}formammidina;
- composto 5: N-etil-N-metil-N'-{4-[4-cloro-3-(1,1,2,2-
- tetrafluoroetossi)feniltio]-2,5-xilil}formammidina;
- 30 composto 7: N-etil-N-metil-N'-{4-[4-fluoro-3-(1,1,2,2-
- tetrafluoroetossi)feniltio]-2,5-xilil}formammidina.

3. Composizioni secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui

- il componente [B] è scelto tra:
- a) azoli: azaconazole, bitertanol, bromuconazole, cyproconazole, difenoconazole, epoxyconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flusilazole, flutriafol, hexaconazole, imazalil, ipconazole, metconazole, myclobutanil, penconazole, propiconazole, prochloraz, prothioconazole, simeconazole, tebuconazole, tetraconazole, triadimefon, triadimenol, triflumizole, triticonazole;
 - 5 b) amminoderivati: aldimorph, dodine, dodemorph, fenpropimorph, fenpropidin, guazatine, iminoctadine, spiroxamine, tridemorph;
 - c) succinato-deidrogenasi inibitori (SDHI): bixafen, boscalid, carboxin, fluopyram, flutolanil, fluxapyroxad, furametpyr, isopyrazam, oxycarboxin, penflufen, penthiopyrad, sedaxane, thifluzamide;
 - 15 d) strobilurine: azoxystrobin, dimoxystrobin, fluoxastrobin, kresoxim-methyl, metominostrobin, oryastrobin, picoxystrobin, pyraclostrobin, pyrametostrobin, pyraoxostrobin, trifloxystrobin;
 - 20 e) anti-oidici specifici: cyflufenamid, flutianil, metrafenone, proquinazid, pyriofenone, quinoxifen;
 - f) anilinopirimidine: pyrimethanil, mepanipyrim, cyprodinil;
 - 25 g) benzimidazoli ed analoghi: carbendazim, benomyl, thiabendazole, thiophanate-methyl;
 - h) dicarbossimmidi: iprodione, procymidone;
 - i) fungicidi policlorurati multisito: captafol, captan, chlorothalonil, folpet;
 - 30 l) induttori di SAR: acibenzolar, probenazole, isotianil, tiadinil;
 - m) fenilpirroli: fenpiclonil, fludioxonil;

- n) acilalanine: benalaxyl, benalaxyl-M, furalaxyl, metalaxyl, metalaxyl-M;
- o) antiperonosporici: ametoctradin, amisulbrom, benthiavalicarb, cyazofamid, cymoxanil, dimethomorph, ethaboxam, famoxadone, fenamidone, flumetover, flumorph, fluopicolide, iprovalicarb, mandipropamid, valifenalate;
- p) ditiocarbammati: maneb, mancozeb, propineb, zineb.
4. Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui il componente [B] è scelto tra:
- a) cyproconazole, difenoconazole, epoxyconazole, flutriafol, penconazole, prochloraz, prothioconazole, tebuconazole, tetraconazole;
- b) fenpropimorph, spiroxamine;
- c) bixafen, boscalid, carboxin, fluopyram, fluxa-pyroxad, isopyrazam, penthiopyrad, sedaxane;
- d) azoxystrobin, fluoxastrobin, kresoxim-methyl, picoxystrobin, pyraclostrobin, trifloxystrobin;
- e) metrafenone, proquinazid;
- f) mepanipyrim, cyprodinil;
- g) iprodione, procymidone;
- h) carbendazim, thiophanate-methyl;
- i) chlorothalonil.
5. Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 4, scelte tra:
- C1: composto 1 + tetraconazole;
- C2: composto 1 + tebuconazole;
- C3: composto 1 + cyproconazole;
- C4: composto 1 + difenoconazole;
- C5: composto 1 + epoxyconazole;
- C6: composto 1 + flutriafol;

- C7: composto 1 + penconazole;
C8: composto 1 + prothioconazole;
C9: composto 1 + prochloraz;
C10: composto 1 + fenpropimorph;
5 C11: composto 1 + spiroxamine;
C12: composto 1 + bixafen;
C13: composto 1 + boscalid;
C14: composto 1 + carboxin;
C15: composto 1 + fluopyram;
10 C16: composto 1 + fluxapyroxad;
C17: composto 1 + isopyrazam;
C18: composto 1 + penthiopyrad;
C19: composto 1 + sedaxane;
C20: composto 1 + azoxystrobin;
15 C21: composto 1 + fluoxastrobin;
C22: composto 1 + kresoxim-methyl;
C23: composto 1 + picoxystrobin;
C24: composto 1 + pyraclostrobin;
C25: composto 1 + trifloxystrobin;
20 C26: composto 1 + metrafenone;
C27: composto 1 + proquinazid;
C28: composto 1 + mepanipyrim;
C29: composto 1 + cyprodinil;
C30: composto 1 + iprodione;
25 C31: composto 1 + procymidone;
C32: composto 1 + carbendazim;
C33: composto 1 + thiophanate-methyl;
C34: composto 1 + chlorothalonil;
C35: composto 3 + tetraconazole;
30 C36: composto 3 + tebuconazole;
C37: composto 3 + cyproconazole;
C38: composto 3 + difenoconazole;

- C39: composto 3 + epoxyconazole;
C40: composto 3 + flutriafol;
C41: composto 3 + penconazole;
C42: composto 3 + prothioconazole;
5 C43: composto 3 + prochloraz;
C44: composto 3 + fenpropimorph;
C45: composto 3 + spiroxamine;
C46: composto 3 + bixafen;
C47: composto 3 + boscalid;
10 C48: composto 3 + carboxin;
C49: composto 3 + fluopyram;
C50: composto 3 + fluxapyroxad;
C51: composto 3 + isopyrazam;
C52: composto 3 + penthiopyrad;
15 C53: composto 3 + sedaxane;
C54: composto 3 + azoxystrobin;
C55: composto 3 + fluoxastrobin;
C56: composto 3 + kresoxim-methyl;
C57: composto 3 + picoxystrobin;
20 C58: composto 3 + pyraclostrobin;
C59: composto 3 + trifloxystrobin;
C60: composto 3 + metrafenone;
C61: composto 3 + proquinazid;
C62: composto 3 + mepanipyrin;
25 C63: composto 3 + cyprodinil;
C64: composto 3 + iprodione;
C65: composto 3 + procymidone;
C66: composto 3 + carbendazim;
C67: composto 3 + thiophanate-methyl;
30 C68: composto 3 + chlorothalonil;
C69: composto 1 + tetraconazole + azoxystrobin;
C70: composto 1 + tetraconazole + azoxystrobin.

6. Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 5, in cui il rapporto in peso tra il componente [A] ed il componente [B] varia da 1:100 a 100:1, preferibilmente da 1:10 a 10:1.
- 5 7. Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 6, in cui il componente [A] ed il componente [B], insieme o separatamente, sono diluiti con uno o più mezzi diluenti solidi o liquidi, eventualmente con l'aggiunta di uno o più agenti
- 10 tensioattivi, disperdenti, sospensivanti, stabilizzanti, adiuvanti, anticongelanti, adesivanti.
8. Composizioni secondo la rivendicazione 7 comprendenti inoltre almeno un principio attivo compatibile con i componenti [A] e [B] scelto tra:
- 15 fungicidi diversi dai componenti [A] e [B], insetticidi, fitoregolatori, antibiotici, erbicidi, fertilizzanti e/o loro miscele.
9. Composizioni secondo la rivendicazione 7 o 8, in cui il contenuto totale in peso dei componenti [A] e [B]
- 20 varia da 1% a 99%, preferibilmente da 5% a 90%, rispetto al peso totale della composizione.
10. Uso delle composizioni fungicide sinergiche secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 9, per il controllo di funghi fitopatogeni in colture agricole.
- 25 11. Uso delle composizioni secondo la rivendicazione 10, per il controllo di funghi fitopatogeni scelti tra le seguenti classi: Basidiomiceti, Ascomiceti, Deuteromiceti o funghi imperfetti, Oomiceti: *Puccinia* spp., *Ustilago* spp., *Tilletia* spp., *Uromyces* spp.,
- 30 *Phakopsora* spp., *Rhizoctonia* spp., *Erysiphe* spp., *Sphaerotheca* spp., *Podosphaera* spp., *Uncinula* spp., *Helminthosporium* spp., *Rhynchosporium* spp., *Pyrenophora*

spp., *Monilinia* spp., *Sclerotinia* spp., *Septoria* spp.
(*Mycosphaerella* spp.), *Venturia* spp., *Botrytis* spp.,
Alternaria spp., *Fusarium* spp., *Cercospora* spp.,
Cercospora herpotrichoides, *Colletotrichum* spp.,
5 *Pyricularia oryzae*, *Sclerotium* spp., *Phytophthora* spp.,
Pythium spp., *Plasmopara viticola*, *Peronospora* spp.,
Pseudoperonospora cubensis, *Bremia lactucae*.

12. Uso delle composizioni secondo la rivendicazione 10
o 11, in cui le colture agricole sono scelte fra:
10 cereali, fruttiferi, agrumi, leguminose, orticole,
cucurbitacee, piante oleaginose, tabacco, caffè, tè,
cacao, barbabietola da zucchero, canna da zucchero,
cotone.

13. Metodo per il controllo di funghi fitopatogeni in
15 colture agricole comprendente applicare almeno una dose
efficace di almeno una composizione fungicida sinergica
secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 9 su
una parte qualsiasi delle piante da proteggere oppure
sul terreno in cui crescono dette piante.

20 14. Metodo secondo la rivendicazione 13 in cui detta
composizione fungicida sinergica è applicata sulle
foglie e/o steli e/o rami e/o radici di dette piante,
oppure sui semi prima della semina.

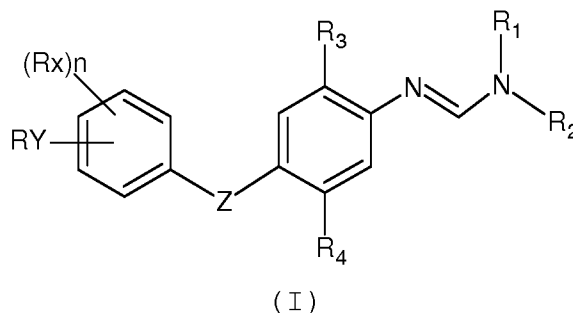
15. Metodo secondo la rivendicazione 13 o 14 in cui
25 dette composizioni sono applicate alle colture
agricole in quantità complessive dei componenti [A] e
[B] comprese tra 10 g e 5 kg per ettaro.

30 Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

CLAIMS

1. Synergic fungicidal compositions comprising:

[A] at least one phenylamidine having general formula (I):



wherein:

- R represents a C₂-C₆ alkyl, a C₂-C₆ haloalkyl, a C₃-C₆ cycloalkyl, a C₃-C₆ halocycloalkyl, a C₄-C₇ cycloalkylalkyl, a C₄-C₇ halocycloalkylalkyl;
 - Y represents an oxygen atom or a sulfur atom;
 - Rx represents a halogen atom, a C₁-C₆ alkyl, a C₁-C₆ haloalkyl;
 - n represents 0 or 1,
 - Z represents an oxygen atom, a sulfur atom, a SO group, a SO₂ group;
 - R₁ represents a C₂-C₆ alkyl;
 - R₂ represents a C₁-C₆ alkyl;
- or R₁ and R₂, together with the N atom to which they are bound, form a heterocyclic ring containing from 4 to 7 atoms, possibly substituted by halogen atoms,
- R₃ and R₄, the same or different, represent a hydrogen atom, a halogen atom, a C₁-C₆ alkyl, a C₁-C₆ alkoxy, a C₁-C₆ haloalkoxy, a CF₃ group, a CF₂H group, a CFH₂ group, a cyano group;

[B] at least one compound having a fungicidal activity selected from one of the following groups:

- a) azoles;
- b) amino-derivatives;
- 5 c) succinate-dehydrogenase inhibitors (SDHI);
- d) strobilurins;
- e) specific antioidic compounds;
- f) aniline-pyrimidines;
- g) benzimidazoles and analogues;
- 10 h) dicarboxyimides;
- i) multisite polychlorinated fungicides;
- l) systemic acquired resistance inductors (SAR);
- m) phenylpyrroles;
- n) acylalanines;
- 15 o) antiperonosporic fungicides;
- p) dithiocarbamates;
- q) phosphorous acid and its inorganic or organic salts, Bordeaux mixture, carpropamid, copper hydroxide, copper oxychloride, copper sulphate, fenhexamid, fenpyrazamine,
- 20 fluazinam, fosetyl-aluminium, sylthiofam, tebufloquin, zoxamid,

2. The compositions according to claim 1, wherein the compound having formula (I) is selected from:

- compound 1: N-ethyl-N-methyl-N'-{4-[3-(1,1,2,2-tetra-
25 fluoroethoxy)-phenylthio]-2,5-xylyl}formamidine;
- compound 3: N-ethyl-N-methyl-N'-{4-[3-(1,1,2,2-tetra-fluoroethylthio)phenoxy]-2,5-xylyl}formamidine;
- compound 5: N-ethyl-N-methyl-N'-{4-[4-chloro-3-(1,1,2,2-

tetrafluoroethoxy)phenylthio]-2,5-xylyl}formamidine;

compound 7: N-ethyl-N-methyl-N'-{4-[4-fluoro-3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)phenylthio]-2,5-xylyl}formamidine.

3. The compositions according to claim 1 or 2, wherein
5 component [B] is selected from:

a) azoles: azaconazole, bitertanol, bromuconazole, cyproconazole, difenoconazole, epoxyconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flusilazole, flutriafol, hexaconazole, imazalil, ipconazole, metconazole, myclobutanil, penconazole, propiconazole, prochloraz, prothioconazole, simeconazole, tebuconazole, tetraconazole, triadimefon, triadimenol, triflumizole, triticonazole;

10 b) amino-derivatives: aldimorph, dodine, dodemorph, fenpropimorph, fenpropidin, guazatine, iminoctadine, spiroxamine, tridemorph;

c) succinate-dehydrogenase inhibitors (SDHI): bixafen, boscalid, carboxin, fluopyram, flutolanil, fluxapyroxad, furametpyr, isopyrazam, oxycarboxin, penflufen, penthiopyrad, sedaxane, thifluzamide;

20 d) strobilurins: azoxystrobin, dimoxystrobin, fluoxastrobin, kresoxim-methyl, metominostrobin, oryza-strobin, picoxystrobin, pyraclostrobin, pyrameto-strobin, pyraoxostrobin, trifloxystrobin;

e) specific antioidic compounds: cyflufenamid, flutianil, metrafenone, proquinazid, pyriofenone, quinoxifen;

25 f) aniline-pyrimidines: pyrimethanil, mepanipyrin, cyprodinil;

g) benzimidazoles and analogues: carbendazim, benomyl,

- thiabendazole, thiophanate-methyl;
- h) dicarboxyimides: iprodione, procymidone;
- i) multisite polychlorinated fungicides: captafol, captan, chlorothalonil, folpet;
- 5 l) SAR inductors: acibenzolar, probenazole, isotianil, tiadinil;
- m) phenylpyrroles: fenpiclonil, fludioxonil;
- n) acylalanines: benalaxyl, benalaxyl-M, furalaxyl, metalaxyl, metalaxyl-M;
- 10 o) antiperonosporic fungicides: ametoctradin, amisulbrom, benthiavalicarb, cyazofamid, cymoxanil, dimethomorph, ethaboxam, famoxadone, fenamidone, flumetover, flumorph, fluopicolide, iprovalicarb, mandipropamid, valifenalate;
- 15 p) dithiocarbamates: maneb, mancozeb, propineb, zineb.
4. The compositions according to any of the claims from 1 to 3, wherein component [B] is selected from:
- a) cyproconazole, difenoconazole, epoxyconazole, flutriafol, penconazole, prochloraz, prothioconazole, tebuconazole, tetraconazole;
- 20 zole, tetraconazole;
- b) fenpropimorph, spiroxamine;
- c) bixafen, boscalid, carboxin, fluopyram, fluxapyroxad, isopyrazam, penthiopyrad, sedaxane;
- d) azoxystrobin, fluoxastrobin, kresoxim-methyl, picoxystrobin, pyraclostrobin, trifloxystrobin;
- 25 ystrobin, pyraclostrobin, trifloxystrobin;
- e) metrafenone, proquinazid;
- f) mepanipyrin, cyprodinil;
- g) iprodione, procymidone;

h) carbendazim, thiophanate-methyl;

i) chlorothalonil.

5. The compositions according to any of the claims from 1 to 4, selected from:

- 5 C1: compound 1 + tetraconazole;
- C2: compound 1 + tebuconazole;
- C3: compound 1 + cyproconazole;
- C4: compound 1 + difenoconazole;
- C5: compound 1 + epoxyconazole;
- 10 C6: compound 1 + flutriafol;
- C7: compound 1 + penconazole;
- C8: compound 1 + prothioconazole;
- C9: compound 1 + prochloraz;
- C10: compound 1 + fenpropimorph;
- 15 C11: compound 1 + spiroxamine;
- C12: compound 1 + bixafen;
- C13: compound 1 + boscalid;
- C14: compound 1 + carboxin;
- C15: compound 1 + fluopyram;
- 20 C16: compound 1 + fluxapyroxad;
- C17: compound 1 + isopyrazam;
- C18: compound 1 + penthiopyrad;
- C19: compound 1 + sedaxane;
- C20: compound 1 + azoxystrobin;
- 25 C21: compound 1 + fluoxastrobin;
- C22: compound 1 + kresoxim-methyl;
- C23: compound 1 + picoxystrobin;
- C24: compound 1 + pyraclostrobin;

- C25: compound 1 + trifloxystrobin;
C26: compound 1 + metrafenone;
C27: compound 1 + proquinazid;
C28: compound 1 + mepanipyrin;
5 C29: compound 1 + cyprodinil;
C30: compound 1 + iprodione;
C31: compound 1 + procymidone;
C32: compound 1 + carbendazim;
C33: compound 1 + thiophanate-methyl;
10 C34: compound 1 + chlorothalonil;
C35: compound 3 + tetraconazole;
C36: compound 3 + tebuconazole;
C37: compound 3 + cyproconazole;
C38: compound 3 + difenoconazole;
15 C39: compound 3 + epoxyconazole;
C40: compound 3 + flutriafol;
C41: compound 3 + penconazole;
C42: compound 3 + prothioconazole;
C43: compound 3 + prochloraz;
20 C44: compound 3 + fenpropimorph;
C45: compound 3 + spiroxamine;
C46: compound 3 + bixafen;
C47: compound 3 + boscalid;
C48: compound 3 + carboxin;
25 C49: compound 3 + fluopyram;
C50: compound 3 + fluxapyroxad;
C51: compound 3 + isopyrazam;
C52: compound 3 + penthiopyrad;

- C53: compound 3 + sedaxane;
C54: compound 3 + azoxystrobin;
C55: compound 3 + fluoxastrobin;
C56: compound 3 + kresoxim-methyl;
5 C57: compound 3 + picoxystrobin;
C58: compound 3 + pyraclostrobin;
C59: compound 3 + trifloxystrobin;
C60: compound 3 + metrafenone;
C61: compound 3 + proquinazid;
10 C62: compound 3 + mepanipyrim;
C63: compound 3 + cyprodinil;
C64: compound 3 + iprodione;
C65: compound 3 + procymidone;
C66: compound 3 + carbendazim;
15 C67: compound 3 + thiophanate-methyl;
C68: compound 3 + chlorothalonil;
C69: compound 1 + tetraconazole + azoxystrobin;
C70: compound 1 + tetraconazole + azoxystrobin.

6. The compositions according to any of the claims from
20 1 to 5, wherein the weight ratio between component [A]
and component [B] ranges from 1:100 to 100:1, preferably
from 1:10 to 10:1.

7. The compositions according to any of the claims from
1 to 6, wherein component [A] and component [B], together
25 or separately, are diluted with one or more solid or liq-
uid diluents, possibly with the addition of one or more
surfactants, dispersing agents, suspending agents, stabi-
lizers, adjuvants, antifreeze agents, adhesion agents.

8. The compositions according to claim 7, also comprising at least one active principle compatible with components [A] and [B] selected from: fungicides different from components [A] and [B], insecticides, phyto regulators, antibiotics, herbicides, fertilizers and/or mixtures thereof.

9. The compositions according to claim 7 or 8, wherein the total weight content of components [A] and [B] ranges from 1% to 99%, preferably from 5% to 90%, with respect to the total weight of the composition.

10. Use of the fungicidal compositions according to any of the claims from 1 to 9, for the control of phytopathogenic fungi in agricultural crops.

11. Use of the compositions according to claim 10, for the control of phytopathogenic fungi selected from the following species: Basidiomycetes, Ascomycetes, Deuteromycetes or imperfect fungi, Oomycetes: *Puccinia* spp., *Ustilago* spp., *Tilletia* spp., *Uromyces* spp., *Phakopsora* spp., *Rhizoctonia* spp., *Erysiphe* spp., *Sphaerotheca* spp., *Podosphaera* spp., *Uncinula* spp., *Helminthosporium* spp., *Rhynchosporium* spp., *Pyrenophora* spp., *Monilinia* spp., *Sclerotinia* spp., *Septoria* spp. (*Mycosphaerella* spp.), *Venturia* spp., *Botrytis* spp., *Alternaria* spp., *Fusarium* spp., *Cercospora* spp., *Cercospora herpotrichoides*, *Colletotrichum* spp., *Pyricularia oryzae*, *Sclerotium* spp., *Phytophthora* spp., *Pythium* spp., *Plasmopara viticola*, *Peronospora* spp., *Pseudoperonospora cubensis*, *Bremia lactucae*.

12. Use of the compositions according to claim 10 or 11,
wherein the agricultural crops are selected from: cere-
als, fruit trees, citrus trees, legumes, vegetables, cu-
curbitaceae, oil-bearing plants, tobacco, coffee, tea,
5 cocoa, sugar beet, sugar cane, cotton.

13. A method for the control of phytopathogenic fungi in
agricultural crops which comprises applying at least one
effective dose of at least one synergic fungicidal compo-
sition according to any of the claims from 1 to 9 on any
10 part of the plants to be protected or on the ground in
which said plants grow.

14. The method according to claim 13, wherein said syn-
ergic fungicidal composition is applied on the leaves
and/or stems and/or branches and/or roots of said plants,
15 or on the seeds before sowing.

15. The method according to claim 13 or 14, wherein said
compositions are applied to the agricultural crops in an
overall amount of components [A] and [B] ranging from 10
g to 5 kg per hectare.

20