

RL



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 878.446

Classif. Internat.: C07C

Mis en lecture le: 27-02-1980

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;

Vu le procès-verbal dressé le 27 août 1979 à 14 h. 20

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : PPG INDUSTRIES , INC.,
One Gateway Center, Pittsburgh, PA, (Etats-Unis d'Amérique),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Acides trichloro-phénoxy-alcanoïques exempts
de dibenzo-p-dioxines chlorées et leur préparation,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet
déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 28 août 1978,
n° 937.645 et le 26 avril 1979, n° 33.349 au nom de W.S.

Grove et S.B. Richter dont elle est l'ayant cause.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

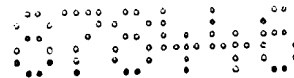
Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 27 février 1980

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

L. SALPETEUR

Directeur



F-6620/6771-Ch
B. 73 083 DS

DESCRIPTION

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société dite:

PPG INDUSTRIES, INC.

ayant pour objet: Acides trichloro-phénoxy-alcanoïques exempts
de dibenzo-p-dioxines chlorées et leur prépa-
ration

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Priorité de deux demandes de brevet déposées aux Etats-Unis
d'Amérique le 28 août 1978 sous le n° 937.645 et le 26 avril
1979 sous le n° 33.349 au nom de W.S. Grose et S.B. Richter.

MD

B 73 083

DP/NA

- 2 -

On sait que les acides 2,4,5-trichlorophénoxy-alcanoïques, en particulier l'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique (2,4,5-T) et l'acide 2-(2,4,5-trichlorophénoxy)propionique (Silvex) et leurs sels, amides et esters aliphatiques, sont des herbicides particulièrement efficaces.

On prépare typiquement un acide 2,4,5-trichlorophénoxyalcanoïque, par exemple le 2,4,5-T par la condensation de 2,4,5-trichlorophénol avec un acide haloalcanoïque, par exemple l'acide monochloracétique, dans une solution aqueuse d'un hydroxyde de métal alcalin comme décrit, par exemple, dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 598 692. Il est également connu de préparer un acide 2,4,5-trichlorophénoxyalcanoïque, par exemple le 2,4,5-T, par la chloration du sel de sodium de l'acide 2,5-dichlorophénoxyacétique, de la manière décrite, par exemple, dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 717 907.

L'emploi du 2,4,5-T et du Silvex a été gravement compromis par un ordre récent de l'Environmental Protection Agency, étant donné que chacun de ces produits contient des traces de dibenzo-p-dioxines chlorées, en particulier de 2,3,7,8-tétrachloro-dibenzo-p-dioxine (2,3,7,8-TCDD), que l'on obtient à titre de sous-produit au cours de la production du 2,4,5-T et du Silvex.

La 2,3,7,8-TCDD est un composé extrêmement toxique et il s'est révélé qu'il pouvait être fatal pour certaines espèces d'animaux de laboratoire en doses aussi faibles que 0,6 microgramme par kilogramme de poids corporel.

On a déjà proposé la mise en oeuvre de procédés pour traiter le 2,4,5-T ou le Silvex afin d'en réduire la teneur en 2,3,7,8-TCDD, par exemple, conformément aux modes opératoires décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 4 026 917 et 3 840 593. Conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 026 917, on élimine la dioxine du 2,4,5-T par adsorption de la dioxine à l'aide de charbon de bois de noix de coco. Il s'y trouve décrit que l'on réduit de cette manière la teneur en dioxine du 2,4,5-T jusqu'à moins de 1 partie par million. Conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 840 593 on soumet le Silvex à une extraction liquide-liquide fractionnée avec un solvant liquide polaire qui réduit la teneur en dioxine du Silvex typiquement jusqu'à moins de 0,1 partie par million. Cependant, de tels traitements d'élimination d'une fraction de la dioxine du 2,4,5-T ou du Silvex posent le problème de l'élimination ou de l'évacuation de la matière de traitement contaminée par la dioxine, c'est-à-dire le charbon de bois dans le cas du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 026 917 et le solvant dans le cas du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 840 593. En d'autres termes, ces procédés ne font que traiter seulement les symptômes plutôt que la cause. Au surplus, des quantités décelables de dioxine subsistent dans le 2,4,5-T et le Silvex traités.

Antérieurement à la présente invention, on ne pouvait obtenir dans la technique des acides trichlorophénoxyalcanoliques, par exemple le 2,4,5-T, le Silvex et leurs dérivés hydrolysables, à l'état exempt de quantités décelables de dibenzo-p-dioxines chlorées, en particulier la 2,3,7,8-TCDD, étant donné que les procédés de la technique antérieure donnaient naissance à un produit contenant diverses quantités, quoique dans certains cas faibles, de dibenzo-p-dioxines chlorées.

Par exemple, on sait que les procédés de fabrication courants sont capables de produire du 2,4,5-T contenant environ 0,01 partie en poids de 2,3,7,8-TCDD par million de parties en poids de 2,4,5-T. Bien que 10 parties par milliard de 2,3,7,8-TCDD dans le 2,4,5-T pourraient apparaître manifestement négligeables à toutes fins pratiques, en raison de la nature extrêmement toxique de la 2,3,7,8-TCDD, il faut considérer qu'une matière en contenant même des proportions aussi faibles demeure encore potentiellement dangereuse.

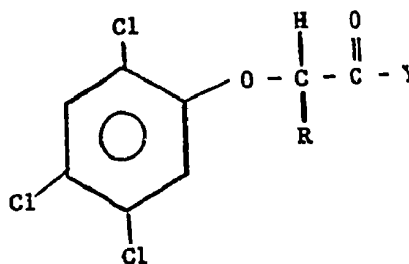
La présente invention a pour objet l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique (2,4,5-T) et l'acide 2-(2,4,5-trichlorophénoxy)propionique (Silvex), y compris les amides, esters aliphatiques et sels hydrolysables de ces acides, exempts de dibenzo-p-dioxines chlorées.

La présente invention a donc plus particulièrement pour objet les composés suivants:

1-acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique (2,4,5-T), y compris ses amides, esters aliphatiques et sels hydrolysables, lequel acide tout comme ses amides, esters aliphatiques et sels hydrolysables, sont exempts de dibenzo-p-dioxines chlorées et

l'acide 2-(2,4,5-trichlorophénoxy)propionique (Silvex), y compris ses amides, esters aliphatiques et sels hydrolysables, lequel acide, tout comme ses amides, esters aliphatiques et sels hydrolysables, sont exempts de dibenzo-p-dioxines chlorées.

A l'exception des sels, les composés exempts de dioxine conformes à la présente invention peuvent se représenter par la formule de structure générale suivante:



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou le radical méthyle et Y représente un groupe hydroxyle ou un substituant hydrolysable choisi parmi les radicaux aliphatiques contenant jusqu'à 20 atomes de carbone, amide ou amide mono- ou di-substitué dont le substituant contient jusqu'à 20 atomes de carbone. Lorsque Y représente un radical aliphatique, celui-ci est, de préférence, un groupe alcoxy ou alcoxy-alcoxy contenant jusqu'à environ 8 atomes de carbone, dont on peut citer en exemple les radicaux éthoxy, butoxy, butoxy-éthoxy, isooctoxy et analogues. Lorsque Y représente un groupe amide mono- ou di-substitué, le substituant est, de préférence, un groupe alkyle ou alcoxy possédant jusqu'à environ 8 atomes de

carbone. De préférence, Y représente un groupe hydroxyle ou alcoxy inférieur ou alcoxy-alcoxy c'est-à-dire l'acide trichlorophénoxy alcanoïque respectif ou son ester, ce dernier pouvant être hydrolysé en l'acide libre, lequel acide libre peut être aisément converti en sel par réaction sur une base organique ou inorganique.

Les composés suivant l'invention sont exempts de dibenzo-p-dioxines chlorées et, en particulier, de 2,3,7,8-tétrachloro-dibenzo-p-dioxine. Par l'expression "exempt de dibenzo-p-dioxine chlorée", on veut dire dans le présent mémoire qu'il est impossible de déceler les dioxines en question par des techniques analytiques connues. Par exemple, dans le cas du 2,4,5-T et de l'ester éthylique du 2,4,5-T suivant l'invention, la 2,3,7,8-TCDD ne peut pas y être décelée en une proportion inférieure à 4 parties en poids de 2,3,7,8-TCDD par billion de parties en poids de 2,4,5-T ou de son ester éthylique.

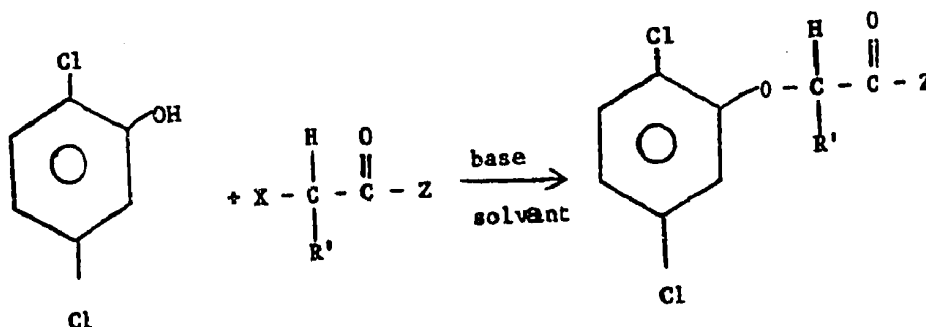
Les esters des acides 2,4,5-trichlorophénoxy-alcanoïques conformes à la présente invention se préparent par la condensation alcaline en phase liquide de 2,5-dichlorophénol et d'un ester de l'acide α -halo-alcanoïque dans un solvant organique, dans des conditions de température modérée, c'est-à-dire à une température qui ne dépasse pas environ 60°C et, de préférence, qui ne dépasse pas environ 40°C, de manière à engendrer un ester d'acide 2,5-dichlorophénoxy-alcanoïque que l'on chlore ensuite en phase liquide, un atome de chlore remplaçant l'atome d'hydrogène en position 4 du substituant phénoxy. L'ester

de l'acide 2,4,5-trichloro-phénoxy-alcanoïque peut être hydrolysé en acide 2,4,5-trichlorophénoxy-alcanoïque qui, si on le souhaite, peut être converti en sel par réaction sur une base organique ou inorganique.

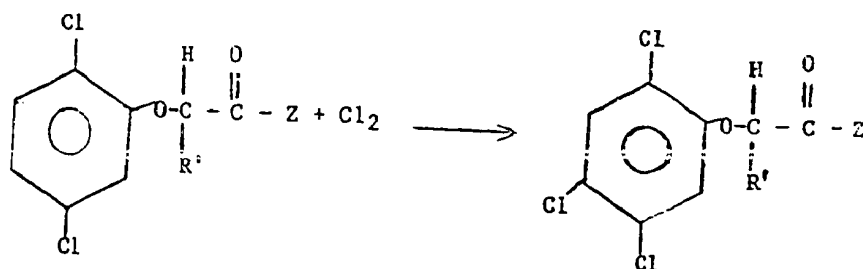
De manière analogue, on prépare les amides des acides 2,4,5-trichlorophénoxy-alcanoïques selon l'invention par la condensation alcaline en phase liquide de 2,5-dichlorophénol et d'un amide d'un acide α -halo-alcanoïque dans un solvant organique, à une température non supérieure à environ 60°C et de préférence non supérieure à environ 40°C, de façon à engendrer l'amide de l'acide 2,5-dichlorophénoxy-alcanoïque que l'on chlorure ensuite en phase liquide en amide d'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-alcanoïque. On peut hydrolyser l'amide de l'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-alcanoïque en acide 2,4,5-trichlorophénoxy-alcanoïque que l'on convertit, à son tour, en sel par réaction sur une base organique ou inorganique.

On peut illustrer la suite des réactions susmentionnées de la manière suivante:

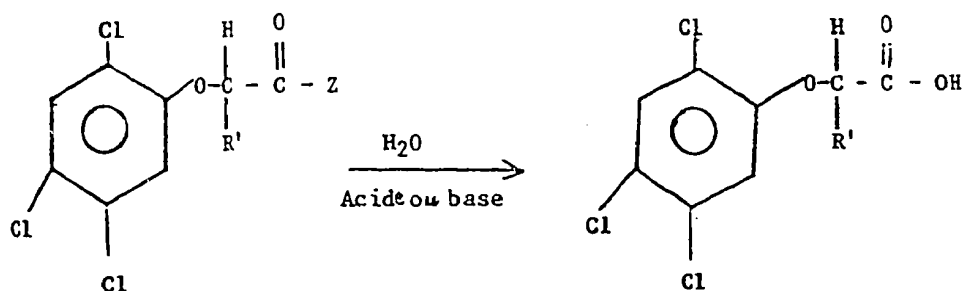
I. Préparation de l'amide ou de l'ester de l'acide 2,5-dichlorophénoxy-alcanoïque



II. Préparation de l'amide ou de l'ester de l'acide 2,4,5-dichlorophénoxy-alcanofique



III. Préparation de l'acide 2,4,5-dichlorophénoxy-alcanofique



Dans les formules qui précèdent, X représente un atome d'halogène, par exemple de brome, de chlore ou d'iode, R' représente un atome d'hydrogène ou le radical méthyle et Z représente un radical aliphatique hydrolysable contenant jusqu'à 20 atomes de carbone, de préférence un radical alcoxy ou alcoxy-alcoxy possédant jusqu'à 8 atomes de carbone, un radical amide ou amide mono- ou di-substitué dont le substituant contient environ 20 atomes de carbone, de préférence un groupe alkyle ou alcoxy possédant jusqu'à environ 8 atomes de carbone.

On suppose qu'une température trop élevée, un milieu réactionnel trop alcalin ou une combinaison de ces deux facteurs produit un environnement qui conduit à la condensation de phénols chlorés l'un avec l'autre pour produire des dibenzo-p-dioxines chlorées. Par conséquent, dans la réaction I, il est essentiel que la température n'excède pas environ 60°C et, de préférence, que cette température n'excède pas environ 40°C. Il a été observé que la réaction I se déroulait de la manière la plus favorable à la température ambiante, c'est-à-dire à environ 20°C à 23°C. Bien que l'on puisse utiliser des températures inférieures à 20°C, c'est-à-dire d'environ 0°C, une température trop peu élevée exige une durée de réaction qui se prolonge indûment.

Pour la mise en oeuvre de la réaction I, on utilise de préférence des quantités équimolaires de 2,5-dichlorophénol et de l'amide ou de l'ester de l'acide α -halo-alcanoïque et de la base, bien que, pour garantir une réaction complète du groupe phénol, on puisse typiquement utiliser un excès allant jusqu'à environ 10 % molaires du composé du type α -halo-alcanoïque. On peut utiliser un léger excès molaire de la base, c'est-à-dire jusqu'à environ 5 %, en prenant bien soin d'éviter que l'excès de base aille bien au-delà de 5 %. On peut utiliser des bases inorganiques tout comme des bases organiques. A titre d'exemples de bases inorganiques convenables, on peut citer les sels de métaux alcalins et de métaux

alcalino-terreux, comme l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de calcium. Comme exemples de bases organiques, on peut citer des amines aliphatiques, telles que la méthylamine, la diméthylamine, la triméthylamine, l'éthylamine, la diéthylamine, la tétraéthylamine, le pyridine ou la N,N-diméthylaniline. On utilise de préférence les hydroxydes de métaux alcalins.

On effectue la réaction I dans un solvant organique anhydre ou aqueux. Les solvants préférés sont les alcools alkyliques, comme l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, l'isobutanol, le n-butanol et analogues. Lorsque l'on prépare l'ester de l'acide 2,5-dichlorophénoxy-alcanolique, l'alcool utilisé à titre de solvant correspond de préférence à l'ester souhaité. Par exemple, lorsque l'on prépare le 2,5-dichlorophénoxy-acétate d'éthyle par la condensation du 2,5-dichlorophénol sur, par exemple, le bromacétate d'éthyle, on réalise de préférence la réaction dans un milieu constitué d'éthanol. A titre d'exemples d'autres solvants que l'on peut utiliser comme milieux convenant à la mise en oeuvre de la réaction I, on peut citer l'acétone, le tétrahydrofurane, le diméthylformamide et le sulfoxyde de diméthyle.

On effectue typiquement la chloration de l'acide ou de l'ester de l'acide 2,5-dichlorophénoxy-alcanolique (réaction II) de manière connue dans un solvant liquide, par exemple le tétrachlorure de carbone, en l'absence d'un catalyseur ou en présence d'un catalyseur convenable,

tel que l'iode, l'étain ou le fer métallique ou le chlorure ferrique.

On peut procéder à l'hydrolyse de l'amide ou de l'ester d'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-alcanofique de manière connue, par exemple, en traitant l'amide ou l'ester par une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin ou une solution aqueuse d'un acide minéral.

La conversion de l'acide libre en ses sels d'amine ou en ses sels de métaux correspondants peut s'effectuer de manière connue en faisant réagir l'acide sur une base inorganique ou organique, tel que celles énumérées plus haut à propos de la description de la réaction I.

Le 2,5-dichlorophénol utilisé à titre de matière de départ pour la préparation des compositions conformes à l'invention doit être d'une pureté aussi élevée que possible et être sensiblement exempt de 2,4-dichlorophénol et d'autres isomères chlorés. Le 2,5-dichlorophénol doit avoir une pureté d'au moins 99 % et, de préférence, d'au moins 99,5 %.

On peut préparer le 2,5-dichlorophénol par des procédés bien connus des spécialistes de la technique, tels que, par exemple, l'hydrolyse alcaline du 1,2,4-trichlorobenzène. Un procédé tout particulièrement préféré de préparation du 2,5-dichlorophénol consiste à faire réagir le sulfate sel de la 2,5-dichloraniline sur un nitrite de métal alcalin, par exemple le nitrite de sodium, cette opération étant suivie de l'hydrolyse du sel de diazonium formé.

1. Préparation du 2,5-dichlorophénol

0

On a transféré le distillat dans un entonnoir séparateur et on l'a extrait par des fractions de 300 ml, 200 ml et 100 ml de chlorure de méthylène. On a réuni et concentré les extraits sur un évaporateur rotatif à 55°C et sous une pression de 40 mm de Hg de manière à en éliminer le chlorure de méthylène. On a ainsi obtenu 135 g de 2,5-dichlorophénol de teinte légèrement orangée, correspondant à un rendement de 92 %.

2. Préparation du 2,5-dichlorophénoxy-acétate d'éthyle

Dans un ballon à trois cols, d'une contenance de 1000 ml, équipé d'un agitateur magnétique et d'un condenseur à reflux, on a introduit 130,4 g (0,8 mole) de 2,5-dichlorophénol (préparé de la manière décrite au stade 1) en solution dans 300 ml d'éthanol absolu, c'est-à-dire anhydre. A la solution de phénol ainsi obtenue, on a ajouté à la température ambiante 32,4 g (0,81 mole) d'hydroxyde de sodium en solution dans 300 ml d'éthanol absolu. On a agité le mélange ainsi obtenu pendant 30 minutes et on y a ensuite ajouté 133,6 g (0,8 mole) de bromacétate d'éthyle, en l'espace de 15 minutes. On a agité le mélange pendant environ 30 heures à la température ambiante, c'est-à-dire à environ 23°C. (Un précipité blanc que l'on a supposé être du bromure de sodium, était apparent après une agitation d'environ 1 heure). Après l'achèvement de l'agitation, on a soumis le mélange à une filtration et on a concentré le filtrat à l'évaporateur rotatif à 55°C sous une pression de 140 mm de Hg et on a obtenu un liquide

contenant des solides en suspension. On a repris le liquide et les solides dans 200 ml de tétrachlorure de carbone et on les a transférés dans un entonnoir séparateur. On a lavé le mélange à deux reprises avec des fractions de 50 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 1N et une fois avec 50 ml d'eau. Après le lavage, on a séparé la phase organique, on l'a séchée sur du sulfate de magnésium, on l'a filtrée et on a concentré le filtrat à l'évaporateur rotatif à 55°C sous une pression de 140 mm de Hg, un liquide jaune rougeâtre étant obtenu. On a repris le liquide dans 150 ml de tétrachlorure de carbone, on l'a traité par 2 g de charbon de bois activé, on l'a filtré et on a concentré le filtrat à l'évaporateur rotatif à 55°C sous une pression de 140 mm de Hg. On a ainsi obtenu 190 g d'un liquide jaune clair correspondant à un rendement en 2,5-dichlorophénoxy-acétate d'éthyle de 92 %.

3. Préparation du 2,4,5-trichlorophénoxy-acétate d'éthyle

Dans un ballon à trois cols d'une contenance de 1000 ml, équipé d'un condenseur à reflux, d'une barre d'agitation magnétique et d'un tube d'entrée de gaz, on a introduit 148,8 g (0,6 mole) de 2,5-dichlorophénoxy-acétate d'éthyle (préparé de la manière décrite à l'étape 2) en solution dans 500 ml de tétrachlorure de carbone et 2,5 g de chlorure ferrique anhydre. On a vigoureusement agité le mélange et on a fait barboter du chlore gazeux dans le mélange à la température ambiante, c'est-à-dire

environ 23°C, pendant environ 7 heures. On a ensuite dégazé le mélange chloré à l'aide d'azote, on l'a filtré et on a transféré le filtrat dans un entonnoir séparateur. On a lavé le filtrat à deux reprises avec des fractions de 250 ml d'acide chlorhydrique 1N et une fois avec 250 ml d'eau. On a séparé la phase organique, on l'a séchée sur du sulfate de magnésium et on l'a concentrée sur un évaporateur rotatif à 55°C, sous une pression de 140 mm de Hg. On a ainsi obtenu une huile jaune qui, par refroidissement jusqu'à la température ambiante, a donné 155 g (rendement de 90 %) de 2,4,5-trichlorophénoxy-acétate cristallin d'une teinte correspondant au tanné.

On a agité environ 18 g du 2,4,5-trichlorophénoxy acétate d'éthyle brut avec 15 ml d'acétate d'éthyle et on a traité le tout par 50 ml de ligroïne (éther de pétrole). Après évaporation du solvant, on a obtenu 11 g de 2,4,5-trichlorophénoxy-acétate d'éthyle solide jaune clair et finement divisé.

4. Préparation de l'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique

On a traité environ 5,67 g (0,02 mole) de 2,4,5-trichlorophénoxy-acétate d'éthyle (préparé de la manière décrite au stade 3) par 3,2 g (0,08 mole) d'hydroxyde de sodium en solution dans 25 ml d'eau. On a porté le mélange au reflux sous agitation constante pendant 4 heures. Après le chauffage au reflux, on a refroidi le mélange jusqu'à la température ambiante, on l'a dilué par

15 ml d'eau et on l'a précautionneusement versé dans 50 ml d'acide chlorhydrique concentré, de façon à former un précipité blanc. On a séparé le précipité par filtration et on l'a séché à 70°C dans un four à vide. On a recristallisé le précipité séché dans un mélange constitué de 30 % en volume d'acétate d'éthyle et de 70 % en volume de ligroïne, de manière à laisser subsister un solide cristallin blanc constitué d'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique pur (P.F. 150 à 153°C).

Il a été impossible de déceler de la 2,3,7,8-tétrachloro-dibenzo-p-dioxine tant dans le 2,4,5-triphénoxyacétate d'éthyle préparé au stade 3 que dans l'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique préparé au stade 4 à un niveau inférieur à 4 parties en poids de 2,3,7,8-TCDD par billion de parties en poids de 2,4,5-trichlorophénoxy-acétate d'éthyle ou d'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique.

Bien que l'on ait décrit l'invention ci-dessus en se référant à des détails spécifiques et à des formes de réalisation illustratives, il est bien évident qu'elle ne s'y limite nullement.

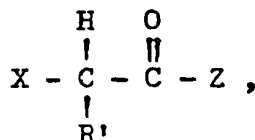
REVENDEICATIONS

1.- Acides trichlorophénoxy-alcanofiques choisis parmi l'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique et l'acide 2-(2,4,5-trichlorophénoxy)-propionique, y compris les amides, esters aliphatiques et sels hydrolysables des acides en question, les acides précités, comme aussi leurs sels, amides et esters aliphatiques, étant exempts de dibenzo-p-dioxines chlorées.

2.- Acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique, y compris ses amides, esters aliphatiques et sels hydrolysables, l'acide en question et ses amides, esters aliphatiques et sels étant exempts de dibenzo-p-dioxines chlorées.

3.- Acide 2-(2,4,5-trichlorophénoxy)propionique, y compris ses amides, esters aliphatiques et sels hydrolysables, ledit acide et ses amides, esters aliphatiques et sels étant exempts de dibenzo-p-dioxines chlorées.

4.- Procédé de préparation d'amides ou d'esters d'acides 2,4,5-trichlorophénoxy-alcanoliques, lesquels esters ou amides sont exempts de dibenzo-p-dioxines chlorées, caractérisé en ce que l'on fait réagir, dans un milieu de réaction constitué par un solvant organique liquide et en présence d'une base inorganique ou organique, à une température non supérieure à environ 60°C, le 2,5-dichlorophénol sur un composé α -halogéné représenté par la formule qui suit:



dans laquelle X représente un atome de brome, de chlore ou d'iode,

R' représente un atome d'hydrogène ou le radical méthyle et

Z représente un groupe hydrolysable choisi

parmi les radicaux aliphatiques contenant jusqu'à 20 atomes de carbone et les radicaux amide ou amide mono- ou di-substitué dont le substituant contient jusqu'à environ 20 atomes de carbone, au moins une mole du composé précité étant utilisée par mole de 2,5-dichlorophénol et au moins une mole, mais pas plus d'un excès d'environ 5 % molaires de base étant présent par mole de 2,5-dichlorophénol et en ce que l'on chlorure le produit de réaction en phase liquide.

5.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la base est un hydroxyde de métal alcalin.

6.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la température de la réaction n'excède pas environ 40°C.

7.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que Z représente un groupe alcoxy ou alcoxy-alcoxy contenant jusqu'à 8 atomes de carbone.

8.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que Z représente un groupe amide mono- ou di-substitué dont le substituant est choisi parmi les radicaux alkyle et alcoxy possédant jusqu'à 8 atomes de carbone.

9.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le milieu réactionnel est constitué d'un alcool aliphatique anhydre ou aqueux.

10.- Procédé de préparation d'un acide 2,4,5-trichlorophénoxyalcanolique choisi parmi l'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique et l'acide 2(2,4,5-trichloro-

phénoxy)propionique, caractérisé en ce que l'on hydrolyse l'amide ou l'ester de l'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-alcanoïque correspondant, ledit ester ou amide étant exempt de dibenzo-p-dioxine chlorées.

11.- Procédé de préparation de sels d'acides 2,4,5-trichlorophénoxy-alcanoïques choisis parmi l'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique et l'acide 2-(2,4,5-trichlorophénoxy)propionique, caractérisé en ce que l'on fait réagir l'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-alcanoïque correspondant sur une base organique ou inorganique, ledit acide 2,4,5-trichlorophénoxy-alcanoïque étant exempt de dibenzo-p-dioxine chlorées.

12.- Procédé pour combattre la croissance de plantes, caractérisé en ce que l'on applique aux plantes dont la croissance doit être combattue, une quantité inhibitrice de croissance d'un composé choisi parmi les suivants:

(a) l'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique ou ses amides, esters aliphatiques ou sels hydrolysables, ledit acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique et ses amides, esters aliphatiques et sels hydrolysables étant exempts de dibenzo-p-dioxines chlorées,

(b) l'acide 2-(2,4,5-trichlorophénoxy)propionique et ses amides, esters aliphatiques et sels hydrolysables ledit acide 2-(2,4,5-trichlorophénoxy)propionique et ses amides, esters aliphatiques et sels hydrolysables étant exempts de dibenzo-p-dioxines chlorées et

(c) les mélanges des composés précités.

BRUXELLES, le 27 AOÛT 1979

P. Pon PPG Industries,
Inc.

[Signature]

P. Pon BUREAU VANDER HAEGHEN