

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 927 541**

51 Int. Cl.:

C07C 315/02 (2006.01)

C07C 317/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2020** **PCT/EP2020/073359**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.03.2021** **WO21037675**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2020** **E 20757594 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2022** **EP 3820841**

54 Título: **Proceso para producir sulfona de 4,4-diclorodifenilo**

30 Prioridad:

27.08.2019 EP 19193695

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

08.11.2022

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**GAO, JUN;
THRUN, FRAUKE;
THIEL, INDRE;
HAMANN, JESSICA NADINE;
SCHUETZ, CHRISTIAN y
BLEI, STEFAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 927 541 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir sulfona de 4,4'-diclorodifenilo

5 La invención se refiere a un proceso para producir sulfona de 4,4'-diclorodifenilo que también se llama 1,1'-sulfo-nilbis(4-clorobenceno) o sulfona de bis(4-clorofenilo).

10 La sulfona de 4,4'-diclorodifenilo (en lo sucesivo denominada DCDPS) se utiliza, por ejemplo, como monómero para preparar polímeros como las poliarilen(éter)sulfonas, como el poliétersulfona o la polisulfona, o como producto intermedio de productos farmacéuticos, tintes y pesticidas.

15 La DCDPS, por ejemplo, se produce por oxidación del sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo (en lo sucesivo denominado DCDPSO) que puede obtenerse por una reacción de Friedel-Crafts del cloruro de tionilo y el clorobenceno como materiales de partida en presencia de un catalizador, por ejemplo el cloruro de aluminio.

Los procesos de dos etapas en los que en una primera etapa se obtiene el DCDPSO que en una segunda etapa se oxida a DCDPS en presencia de peróxido de hidrógeno y ácido acético se divulgan, por ejemplo, en CN-A 108047101, CN-A 102351758, CN-B 104402780, CN-A 104557626 y SU-A 765262.

20 En CN-A 102351756 y CN-A 102351757 se divulgan otros procesos para obtener la DCDPS haciendo reaccionar clorobenceno y cloruro de tionilo en una reacción de Friedel-Crafts en una primera etapa para obtener sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo y para oxidar el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo en una segunda etapa utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante y diclorometano o dicloropropano como disolvente.

25 En el WO-A 2018/007481 se divulga un proceso para producir una sulfona orgánica por oxidación del sulfóxido respectivo en presencia de al menos un peróxido. De este modo, la reacción se lleva a cabo en un ácido carboxílico como disolvente, siendo el ácido carboxílico líquido a 40°C y teniendo una brecha de miscibilidad con el agua a 40°C y presión atmosférica.

30 Los procesos generales para la producción de compuestos diarílicos que contienen azufre se divulgan, por ejemplo, en Sun, X. et al, Journal of Chemical Research 2013, páginas 736 a 744, Sun, X. et al, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 2010, Vol. 185, páginas 2535-2542 y Sun, X. et al., 2017, Vol. 192, No. 3, páginas 376 a 380. En estos artículos se comparan diferentes condiciones de reacción y catalizadores.

35 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso fiable y energéticamente eficiente para producir DCDPS con una cantidad reducida de impurezas.

Este objetivo se logra mediante un proceso para producir sulfona de 4,4'-diclorodifenilo, que comprende:

40 (I) hacer reaccionar cloruro de tionilo, clorobenceno y cloruro de aluminio en una proporción molar de cloruro de tionilo : clorobenceno : cloruro de aluminio de 1 : (6 a 9): 1 a 1,5) a una temperatura en el intervalo de 0 a menos de 20°C, formando un producto de reacción intermedio y cloruro de hidrógeno;

45 (II) mezclar ácido clorhídrico acuoso y el producto de reacción intermedio a una temperatura en el intervalo de 70 a 110°C para obtener una fase orgánica que comprende el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo y una fase acuosa;

(III) enfriar la fase orgánica que comprende el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo hasta una temperatura inferior al punto de saturación del sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo para obtener una suspensión que comprende el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo cristalizado;

50 (IV) separar el sólido y líquido de la suspensión para obtener una humedad residual que comprende el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo sólido que comprende el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo cristalizado y el disolvente, y un primer licor madre;

(V) lavar la humedad residual que comprende el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo sólido con un ácido carboxílico para obtener el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo humedecido con ácido carboxílico;

55 (VI) hacer reaccionar el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo humedecido con ácido carboxílico y un agente oxidante en un ácido carboxílico como disolvente para obtener una mezcla de reacción que comprende sulfona de 4,4'-diclorodifenilo y ácido carboxílico; separar la mezcla de reacción que comprende sulfona de 4,4'-diclorodifenilo y ácido carboxílico en una humedad residual que comprende sulfona de 4,4'-diclorodifenilo como producto bruto y una fase líquida que comprende ácido carboxílico;

60 (VII) opcionalmente, procesar la humedad residual que comprende sulfona de 4,4'-diclorodifenilo.

65 Se entiende que cada uno de los procesos (I) a (VII) comprendidos en este proceso puede a su vez comprender medidas de proceso adicionales.

Mediante este proceso se produce inicialmente sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo que contiene menos del 0,5 % en peso de isómeros con base en la cantidad total de todos los isómeros del sulfóxido de diclorodifenilo. Esto tiene la ventaja adicional de que se consigue una sulfona de 4,4'-diclorodifenilo que sólo contiene una baja cantidad de impurezas.

Es una ventaja adicional de este proceso que la humedad residual que comprende el DCDPSO sólido está esencialmente libre de cloruro de aluminio utilizado como catalizador. "Esencialmente libre" en este contexto significa que, si es detectable, sólo hay trazas de cloruro de aluminio en el producto obtenido del proceso, preferiblemente, la cantidad de cloruro de aluminio es de 0 a 100 ppm, particularmente menos de 50 ppm. Así, también la DCDPS finalmente producida está esencialmente libre de cloruro de aluminio. El experto en la técnica aprecia que las indicaciones de los períodos de tiempo que se dan a continuación pueden depender de parámetros tales como la cantidad de material manipulado.

"Gas inerte" en el contexto de la presente solicitud significa gases no oxidantes y es preferentemente nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles como el argón o cualquier mezcla de estos gases. En particular, preferentemente el gas inerte es el nitrógeno.

"Punto de saturación" denota la temperatura de una solución que comprende el DCDPSO o la DCDPS a la cual el DCDPSO o la DCDPS comienza a cristalizar. Esta temperatura depende de la concentración del DCDPSO o la DCDPS en la solución. Cuanto menor sea la concentración del DCDPSO o la DCDPS en la solución, menor será la temperatura a la que se inicie la cristalización.

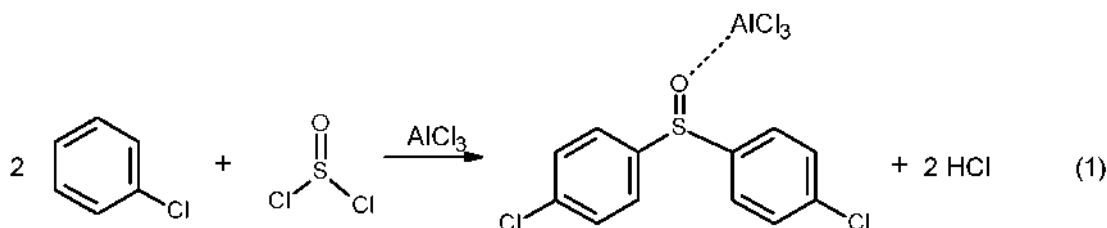
Cada etapa del proceso descrito a continuación puede llevarse a cabo en un solo aparato o en más de uno, dependiendo del tamaño del aparato y de las cantidades de compuestos que se añadan. Si se utiliza más de un aparato para una etapa del proceso, los aparatos pueden funcionar simultáneamente o, sobre todo en un proceso discontinuo, en momentos diferentes. Algunos procesos, como el lavado o la cristalización, pueden llevarse a cabo en uno o varios ciclos. En general, es posible llevar a cabo el proceso en su totalidad o en parte de forma continua o discontinua. Para obtener el DCDPSO, en la reacción (I) se introducen en un reactor cloruro de tionilo, clorobenceno y cloruro de aluminio en una proporción molar de cloruro de tionilo : clorobenceno : cloruro de aluminio de 1 : (6 a 9): (1 a 1,5), preferentemente en una relación molar de cloruro de tionilo : clorobenceno : cloruro de aluminio de 1 : (7 a 9): (1 a 1,2), particularmente en una relación molar de cloruro de tionilo : clorobenceno : cloruro de aluminio de 1 : (7 a 8): (1 a 1,1).

El reactor puede ser cualquier reactor que permita mezclar y hacer reaccionar los componentes introducidos en el reactor. Por ejemplo, un reactor adecuado es un reactor de depósito de agitación o un reactor de bucle de chorro. Preferiblemente, la reacción se opera de forma discontinua.

El cloruro de tionilo, el clorobenceno y el cloruro de aluminio pueden añadirse simultánea o sucesivamente. Por razones de facilidad de conducción de la reacción, en particular en el caso de la reacción discontinua, preferentemente, el cloruro de aluminio y el clorobenceno se introducen primero en el reactor y luego se añade el cloruro de tionilo al cloruro de aluminio y al clorobenceno. En este caso, el cloruro de aluminio y el clorobenceno pueden añadirse simultáneamente o uno después del otro. Sin embargo, en cada caso se prefiere mezclar el cloruro de aluminio y el clorobenceno antes de añadir el cloruro de tionilo. En particular, preferentemente el cloruro de aluminio y el clorobenceno se introduzcan primero en el reactor y el cloruro de tionilo se añade al cloruro de aluminio y al clorobenceno. Durante la reacción se forma cloruro de hidrógeno (HCl), habitualmente en forma gaseosa, que se retira, al menos parcialmente, del reactor. El flujo volumétrico para añadir el cloruro de tionilo depende habitualmente de la disipación del calor y del caudal del gas retirado del reactor.

El clorobenceno que se añade en exceso en el reactor y, por lo tanto, sólo se convierte parcialmente durante la reacción química, también sirve como disolvente para los productos de la reacción. En las etapas (I) a (IV) en las que se utiliza un disolvente, el disolvente es preferentemente clorobenceno. Debido a las condiciones de reacción en el contexto de la presente invención, el experto en la técnica aprecia que el término "clorobenceno" significa monoclorobenceno que puede contener trazas de impurezas.

El cloruro de tionilo y el clorobenceno reaccionan en presencia del cloruro de aluminio por lo que se forma un producto de reacción intermedio y cloruro de hidrógeno. El producto de reacción intermedio comprende el aducto sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo- AlCl_3 . El cloruro de aluminio generalmente puede actuar como catalizador. La reacción química puede representarse esquemáticamente mediante la siguiente ecuación de reacción química (1):

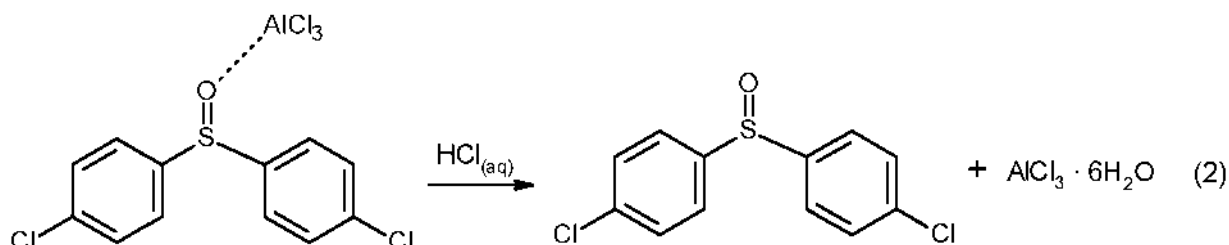


La reacción (I) se lleva a cabo a una temperatura de 0 a menos de 20°C, preferentemente a una temperatura de 3 a 15°C, particularmente de 5 a 12°C.

El período de reacción depende generalmente de las cantidades de reactivos utilizadas y aumenta con el aumento de las cantidades de reactivos. Una vez completada la adición del cloruro de tionilo a la mezcla de cloruro de aluminio y clorobenceno, la reacción se continúa preferentemente de 10 a 120 min, más preferentemente de 20 a 50 min después de introducir la cantidad total de cloruro de tionilo en el reactor.

El cloruro de hidrógeno (HCl) producido en la reacción habitualmente está en forma gaseosa y se retira, al menos en parte, del reactor. Aunque se puede dar otro uso en forma gaseosa, preferiblemente, el cloruro de hidrógeno retirado de la reacción se mezcla con agua para producir ácido clorhídrico acuoso.

Después de la reacción, el producto intermedio de la reacción se mezcla con el ácido clorhídrico acuoso. Por razones de eficiencia energética y de producción, así como de sostenibilidad, es particularmente preferible que el ácido clorhídrico acuoso se produzca a partir del cloruro de hidrógeno eliminado de la reacción (I). Mezclando el producto de reacción intermedio con el ácido clorhídrico acuoso puede tener lugar la hidrólisis del producto de reacción intermedio. Se obtiene una fase orgánica que comprende el DCDPSO. La fase orgánica que comprende el DCDPSO puede comprender también cloruro de aluminio que está habitualmente en forma hidratada, generalmente como $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La hidrólisis puede representarse esquemáticamente mediante la ecuación de reacción (2):



La temperatura a la que se lleva a cabo la hidrólisis es de 70 a 110°C, preferentemente de 80 a 100°C, particularmente de 80 a 90°C. El período de reacción de la hidrólisis después de añadir todos los componentes para la hidrólisis es preferentemente de 30 a 120 min, más preferentemente de 30 a 60 min, particularmente de 30 a 45 min. Este período de reacción es generalmente suficiente para la hidrólisis del producto de reacción intermedio para obtener el DCDPSO. Tras finalizar la hidrólisis, la mezcla se separa en una fase acuosa que comprende el AlCl_3 y una fase orgánica que comprende el DCDPSO disuelto en el exceso de clorobenceno.

El ácido clorhídrico acuoso puede tener cualquier concentración. Sin embargo, una concentración del ácido clorhídrico superior al 3 % en peso mejora la solubilidad del cloruro de aluminio. Preferentemente, el ácido clorhídrico acuoso utilizado en la hidrólisis tiene una concentración de 3 a 12 % en peso, más preferentemente de 6 a 12 % en peso, particularmente de 10 a 12 % en peso. Todas las concentraciones de ácido clorhídrico en % en peso anteriores y en las siguientes se basan en la cantidad total de cloruro de hidrógeno y agua en el ácido clorhídrico acuoso. Una ventaja de una concentración más alta, en particular de una concentración de 10 a 12 % en peso, es que la densidad de la fase acuosa aumenta y la fase acuosa forma así la fase inferior, mientras que la fase superior es la fase orgánica que comprende el DCDPSO, en lo sucesivo también denominada "fase orgánica que comprende el DCDPSO". Esto permite un drenaje más fácil de la fase acuosa para obtener la fase orgánica que contiene el DCDPSO. Además, la mayor concentración permite una menor cantidad de agua para eliminar el cloruro de aluminio. Una mayor concentración de ácido clorhídrico acuoso permite además una separación de fases más rápida.

La cantidad de ácido clorhídrico acuoso utilizada en (II) es preferiblemente tal que no precipita cloruro de aluminio y que se forman además dos fases líquidas, siendo la fase inferior la fase acuosa y la fase orgánica que comprende el DCDPSO la fase superior. Para conseguirlo, la cantidad de ácido clorhídrico acuoso que se añade a la mezcla de reacción es preferentemente tal que, tras la hidrólisis, la relación en peso entre la fase acuosa y la fase orgánica que comprende el DCDPSO es de 0,6 a 1,5 kg/kg, más preferentemente de 0,7 a 1,0 kg/kg, particularmente de 0,8 a 1,0 kg/kg. Una cantidad menor de ácido clorhídrico acuoso puede provocar la precipitación del cloruro de aluminio. En particular, a concentraciones más altas del ácido clorhídrico acuoso es necesaria una cantidad mayor para evitar la precipitación. Por lo tanto, la concentración del ácido clorhídrico acuoso se mantiene preferentemente por debajo del 12% en peso.

Si la reacción y la hidrólisis se llevan a cabo en el mismo reactor, el ácido clorhídrico acuoso se introduce en el reactor una vez finalizada la reacción y después de que el producto intermedio de la reacción se haya calentado a la temperatura de la hidrólisis. La velocidad de flujo del ácido clorhídrico acuoso se establece preferentemente de forma que la temperatura de la hidrólisis pueda mantenerse en el intervalo especificado para la hidrólisis mediante el templado del reactor. Si la reacción y la hidrólisis se llevan a cabo en reactores diferentes, se prefiere introducir primero el ácido clorhídrico acuoso en el segundo reactor y añadir el producto de reacción intermedio al ácido clorhídrico acuoso. En este caso, el caudal de adición del producto de reacción intermedio al segundo reactor se ajusta de forma que la temperatura en el segundo reactor se mantenga dentro de los límites de temperatura especificados para la hidrólisis mediante el templado del segundo reactor.

- Para eliminar el ácido clorhídrico acuoso y los restos de cloruro de aluminio de la fase orgánica que comprende el DCDPSO, la fase orgánica que comprende el DCDPSO obtenida en (II) se separa preferentemente y se lava con un líquido de extracción antes de enfriar en (III). La separación de fases que sigue a la hidrólisis puede realizarse en el reactor en el que ha tenido lugar la hidrólisis o en un recipiente separado para la separación de fases. El uso de ácido clorhídrico acuoso con una concentración más alta para eliminar el cloruro de aluminio, por ejemplo de 10 a 12 % en peso, tiene la ventaja de que el lavado de la fase orgánica que comprende el DCDPSO puede llevarse a cabo en el mismo aparato que la hidrólisis.
- El líquido de extracción utilizado para el lavado de la fase orgánica que comprende el DCDPSO es preferentemente agua. En particular, preferentemente el agua que se utiliza para lavar la fase orgánica que comprende el DCDPSO se separa después del lavado y se mezcla con el cloruro de hidrógeno obtenido en (I) para obtener el ácido clorhídrico acuoso.
- El lavado se realiza preferentemente a una temperatura de 70 a 110°C, más preferentemente de 80 a 100°C, en particular de 80 a 90°C. En particular, preferentemente el lavado se lleve a cabo a la misma o esencialmente a la misma temperatura que la hidrólisis.
- Generalmente, la cantidad de líquido de extracción, que preferentemente es agua, es suficiente para eliminar todo o esencialmente todo el cloruro de aluminio de la fase orgánica que comprende el DCDPSO. La cantidad de agua utilizada para el lavado se elige preferentemente de manera que se obtenga una relación en peso de la fase acuosa con respecto a la fase orgánica que comprende el DCDPSO de 0,3 a 1,2 kg/kg, más preferentemente de 0,4 a 0,9 kg/kg, particularmente de 0,5 a 0,8 kg/kg. En términos de sostenibilidad y para evitar grandes flujos de aguas residuales, se prefiere utilizar la menor cantidad de agua posible para la etapa de lavado. En particular, se prefiere utilizar una cantidad de agua tal que toda la fase acuosa de la etapa de lavado pueda utilizarse para generar el ácido clorhídrico acuoso en la concentración necesaria para la hidrólisis. Para ello, se separa el agua utilizada para el lavado y se mezcla con el cloruro de hidrógeno obtenido en la reacción para obtener el ácido clorhídrico acuoso.
- Después de un período de lavado predeterminado, se interrumpe la mezcla para permitir que se separe en una fase acuosa y una fase orgánica. La fase orgánica comprende el DCDPSO disuelto en el exceso de clorobenceno como disolvente.
- Para separar el DCDPSO de la fase orgánica que comprende el DCDPSO, la fase orgánica que comprende el DCDPSO se enfría a una temperatura inferior al punto de saturación del DCDPSO en (III) para obtener una suspensión que comprende el DCDPSO cristalizado (en lo sucesivo también denominada "suspensión que comprende el DCDPSO").
- El enfriamiento (III) para la cristalización del DCDPSO puede llevarse a cabo en cualquier aparato de cristalización o cualquier otro aparato que permita el enfriamiento de la fase orgánica que comprende el DCDPSO, por ejemplo, un aparato con superficies que puedan enfriarse, como un recipiente o un depósito con camisa de enfriamiento, serpentina refrigerante o deflectores de enfriamiento como los llamados "deflectores de potencia".
- Para evitar la precipitación y el ensuciamiento de las superficies enfriadas, se prefiere que el enfriamiento se realice en un recipiente cerrado hermético al gas mediante un proceso que comprende:
- (III.a) reducir la presión en el recipiente cerrado hermético al gas;
 - (III.b) evaporar el disolvente;
 - (III.c) condensar el disolvente evaporado por enfriamiento;
 - (III.d) devolver el disolvente condensado al recipiente cerrado hermético al gas.
- Se prefiere utilizar un recipiente cerrado hermético al gas sin superficies enfriadas, lo que permite reducir o evitar la formación de una capa superficial sólida del DCDPSO cristalizado.
- Para cristalizar el DCDPSO, es necesario proporcionar núcleos de cristal. Para proporcionar los núcleos de cristal es posible utilizar cristales secos que se añaden a la fase orgánica que comprende el DCDPSO o añadir una suspensión que comprende partículas de DCDPSO como núcleos de cristal. Si se utilizan cristales secos pero los cristales son demasiado grandes, es posible moler los cristales en partículas más pequeñas que puedan utilizarse como núcleos de cristal. Además, también es posible proporcionar los núcleos de cristal necesarios aplicando ultrasonidos a la fase orgánica que comprende el DCDPSO. Preferentemente, los núcleos de cristal se generan *in situ* en una etapa de inicialización. La etapa de inicialización comprende preferentemente las siguientes etapas antes de establecer la presión reducida en la etapa (III.a):
- reducir la presión en el recipiente cerrado hermético al gas de manera que el punto de ebullición de la fase orgánica que comprende el DCDPSO sea de 80 a 95°C;
 - evaporar el disolvente hasta que se produzca una formación inicial de sólidos;

- aumentar la presión en el recipiente y calentar la fase orgánica que comprende el DCDPSO en el recipiente hasta una temperatura de 85 a 100°C.

5 Al reducir la presión en el recipiente de manera que el punto de ebullición de la fase orgánica que comprende el DCDPSO sea de 80 a 95°C, preferentemente de 83 a 92°C, la siguiente evaporación del disolvente conduce a una solución saturada y a la precipitación del DCDPSO. Mediante el siguiente aumento de presión y el calentamiento de la fase orgánica que comprende el DCDPSO en el recipiente cerrado hermético al gas a una temperatura de 85 a 100°C, el DCDPSO solidificado comienza a disolverse parcialmente de nuevo. Esto tiene el efecto de que el número de núcleos de cristal se reduce, lo que permite producir una menor cantidad de cristales de mayor tamaño.

10 Para generar los núcleos de cristal en la etapa de inicialización, es posible sólo evaporar el disolvente hasta que se produzca una formación inicial de sólidos. También es posible condensar completamente el disolvente evaporado por enfriamiento y devolver todo el disolvente condensado al recipiente cerrado hermético al gas. Esto último tiene el efecto de que el líquido en el recipiente cerrado hermético al gas se enfría y se forman sólidos. También es viable una mezcla de ambos enfoques, donde sólo una parte del disolvente evaporado y condensado se devuelve al recipiente hermético al gas.

15 La presión en la etapa (III.a) se reduce preferentemente hasta que la temperatura en el recipiente cerrado hermético al gas alcanza un valor predefinido de 0 a 45°C, más preferentemente de 10 a 35°C, particularmente de 20 a 30°C. A estas temperaturas predefinidas, la presión en el recipiente cerrado hermético al gas habitualmente suele ser de 2 kPa a 35 kPa [20 a 350 mbar](abs), preferiblemente de 2 kPa a 20 Kpa [20 a 200 mbar](abs), particularmente de 2 kPa a 10 kPa [20 a 100 mbar](abs). Una vez alcanzado el valor de temperatura predefinido, se interrumpe la reducción de la presión y, a continuación, se ventila el recipiente cerrado hermético al gas hasta alcanzar la presión ambiente. El perfil de temperatura en el recipiente cerrado hermético al gas se selecciona preferentemente de forma que la fase orgánica que comprende el DCDPSO esté sometida a una sobresaturación constante.

20 Para reducir la solubilidad del DCDPSO y aumentar así el rendimiento del DCDPSO solidificado es necesario desplazar el punto de saturación. Esto es posible reduciendo continuamente la cantidad de disolvente a una temperatura constante, por ejemplo, evaporando el disolvente, o enfriando la fase orgánica que comprende el DCDPSO a una concentración constante. Dado que la reducción de la cantidad de disolvente da lugar a una suspensión muy viscosa cuando se alcanza una determinada concentración crítica, se prefiere aumentar el rendimiento del DCDPSO solidificado en parte reduciendo la cantidad de disolvente por evaporación seguida de la reducción de la temperatura. Para reducir la solubilidad del DCDPSO en la fase orgánica que comprende el DCDPSO y para mejorar la cristalización, es posible añadir adicionalmente al menos un agente *drowning-out*, por ejemplo, al menos un disolvente prótico como el agua, un alcohol y/o un ácido, en particular un ácido carboxílico, o al menos un disolvente altamente apolar como un alcano lineal y/o cíclico. Con respecto a la facilidad de elaboración, se prefieren el agua, el metanol, el etanol, el ácido acético y/o el ácido fórmico, en particular el agua y/o el metanol como agentes de ahogamiento.

30 Después de alcanzar la presión ambiente, la suspensión que comprende el DCDPSO formada en el recipiente cerrado hermético al gas por el enfriamiento se retira y se introduce en el separador de sólido y líquido (IV).

35 La cristalización se continúa preferentemente hasta que el contenido de sólidos en la suspensión que comprende el DCDPSO en la última etapa de la cristalización es de 5 a 50 % en peso, más preferentemente de 5 a 40 % en peso, particularmente de 20 a 40 % en peso, basado en la masa de la suspensión que comprende el DCDPSO.

40 Aunque el enfriamiento y la cristalización pueden llevarse a cabo de forma continua o discontinua, se prefiere llevar a cabo el enfriamiento y la cristalización discontinua. El enfriamiento y la cristalización discontinua permiten una mayor flexibilidad en cuanto al margen de operación y las condiciones de cristalización y son más resistentes frente a las variaciones en las condiciones del proceso.

45 Independientemente de si el enfriamiento y la cristalización se realizan de forma continua o discontinua, la separación de sólido y líquido (IV) puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua, preferentemente de forma continua.

50 La separación de sólido y líquido (IV) comprende, por ejemplo, una filtración, centrifugación o sedimentación. Preferentemente, la separación de sólido y líquido es una filtración. En la separación de sólido y líquido (IV) se elimina un primer licor madre del DCDPSO sólido y se obtiene la humedad residual que comprende el DCDPSO (en lo sucesivo también denominado "DCDPSO humedecido"). Si la separación de sólido y líquido es una filtración, el DCDPSO humedecido se denomina "torta de filtración del DCDPSO".

55 La separación de sólido y líquido se realiza preferentemente a temperatura ambiente o a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, preferentemente a temperatura ambiente.

60 Para llevar a cabo la separación de sólido y líquido (IV) puede utilizarse cualquier aparato de separación de sólido y líquido conocido por el experto.

Como al enfriar se cristaliza la mayor parte del DCDPSO, pero todavía queda una cantidad considerable del DCDPSO disuelta en el disolvente, el primer licor madre retirado del aparato de separación de sólido y líquido se concentra preferentemente y al menos una parte del primer licor madre concentrado se recicla en la etapa de enfriamiento (III). La concentración del primer licor madre se realiza preferentemente por destilación o evaporación, preferentemente por evaporación. Al concentrar el primer licor madre y reciclar el primer licor madre en la etapa de enfriamiento (III) es posible reducir la pérdida de producto al mínimo.

La destilación o evaporación para concentrar el primer licor madre puede llevarse a cabo a presión ambiente o a presión reducida, preferiblemente a una presión de 2 kPa a 80 kPa [20 a 800 mbar](abs), preferiblemente en un intervalo de 5 kPa a 50 kPa [50 a 500 mbar](abs), particularmente en un intervalo de 10 kPa a 35 kPa [100 a 350 mbar](abs).

La evaporación o la destilación se continúa preferentemente hasta que la concentración del DCDPSO en el primer licor madre sea del 6 al 60 % en peso, preferentemente del 10 al 50 % en peso, particularmente del 15 al 40 % en peso, basándose en la cantidad total de primer licor madre concentrado. Si la concentración del DCDPSO es inferior al 6 % en peso, la pérdida de clorobenceno es demasiado elevada, y si la concentración del DCDPSO es superior al 60 % en peso, existe el riesgo de que se produzca una cristalización incontrolada en los evaporadores y/o el aparato de destilación.

Al menos una parte del primer licor madre concentrado se recicla preferentemente en la etapa de enfriamiento (III). Para evitar una acumulación excesiva de subproductos y contaminantes de alto punto de ebullición, se prefiere reciclar una parte del primer licor madre concentrado en la etapa de enfriamiento (III) y retirar el resto del primer licor madre concentrado del proceso.

El primer licor madre concentrado reciclado se mezcla preferentemente con DCDPSO fresco que comprende la fase orgánica y se introduce en el enfriamiento (III). La relación entre el DCDPSO fresco que comprende la fase orgánica y el primer licor madre concentrado es preferiblemente de 60:1 a 6:1, preferiblemente de 15:1 a 7:1, particularmente de 10:1 a 7:1. La cantidad de primer licor madre concentrado que se recicla en el enfriamiento (III) se establece preferentemente de forma que la cantidad de isómeros de DCDPSO, en particular la cantidad de sulfóxido de 2,4'-diclorodifenilo, que se introduce totalmente en el enfriamiento (III) se encuentra en el intervalo de 0 a 40 % en peso y, en particular, en el intervalo de 10 a 30 % en peso, basándose en la cantidad total de líquido introducido en el enfriamiento (III). Una cantidad de isómeros en este intervalo no tiene efectos negativos en la calidad de la DCDPS producido a partir de la DCDPSO.

Al concentrar y reciclar al menos una parte del primer licor madre, el rendimiento del DCDPSO suele aumentar considerablemente, por ejemplo hasta aproximadamente 10 %, puede ser posible un aumento de al menos un 8 o 9 %. Esto permite llevar a cabo la cristalización en una sola etapa.

Después de la separación de sólido y líquido, el DCDPSO húmedo resultante se lava preferentemente con un líquido de lavado, especialmente con disolvente. Al lavar el DCDPSO humedecido con disolvente, se pueden eliminar las impurezas que pueden adherirse a la superficie del DCDPSO cristalizado. El uso del disolvente para lavar el DCDPSO humedecido tiene la ventaja adicional de que las impurezas adheridas a la superficie del DCDPSO cristalizado pueden eliminarse porque el DCDPSO comienza a disolverse en la superficie y, por tanto, las impurezas adheridas a la superficie se aflojan y pueden eliminarse.

Para reducir la cantidad de disolvente utilizado en el proceso, preferiblemente al menos una parte del disolvente se purifica después de ser utilizado para el lavado del DCDPSO humedecido y se recicla. La purificación del disolvente puede llevarse a cabo mediante cualquier proceso conocido por un experto en la técnica. Son especialmente adecuados los procesos de destilación o evaporación para separar las impurezas del disolvente.

El disolvente así purificado puede reutilizarse, por ejemplo, para lavar el DCDPSO humedecido. Alternativamente, también es posible reciclar al menos una parte del disolvente purificado en la reacción (I).

Para el lavado, la torta de filtración del DCDPSO se pone en contacto con el líquido de lavado, preferentemente con el disolvente.

El lavado del DCDPSO humedecido se realiza preferentemente a temperatura ambiente. También es posible lavar el DCDPSO humedecido a temperaturas diferentes de la temperatura ambiente, por ejemplo, por encima de la temperatura ambiente. Para evitar la disolución del DCDPSO en el disolvente, se prefiere mantener la temperatura de lavado a una temperatura donde la solubilidad del DCDPSO en el disolvente sea muy baja, preferiblemente de 0 a 5 % en peso sobre la suma del DCDPSO y disolvente.

Para utilizar el DCDPSO así producido para producir la DCDPS, es necesario eliminar el disolvente, en particular el clorobenceno, ya que el clorobenceno en el DCDPSO puede dar lugar a subproductos tóxicos durante la formación de la DCDPS. Para eliminar el disolvente, el DCDPSO húmedo se lava con un ácido carboxílico en (V). Preferentemente, el lavado con ácido carboxílico se continúa hasta que la cantidad de disolvente en el DCDPSO húmedo sea inferior al 1,5 % en peso sobre la cantidad total del DCDPSO húmedo después del lavado.

Una cantidad de disolvente, en particular de clorobenceno, preferentemente inferior al 1,5 % en peso, en particular inferior

al 1 % en peso, permite utilizar la composición obtenida que comprende el DCDPSO y ácido carboxílico (en lo sucesivo también denominado "DCDPSO humedecido con ácido carboxílico") como tal o DCDPSO aislado de la misma para producir sulfona de 4,4'-diclorodifenilo sin generar una fase gaseosa o líquida explosiva. Además, una cantidad tan baja de disolvente reduce la formación de un subproducto tóxico hasta un punto que no tiene ningún efecto perjudicial en el uso posterior de la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo producida por la oxidación del DCDPSO elaborada de acuerdo con la invención.

El lavado del DCDPSO húmedo puede llevarse a cabo en cualquier aparato que permita el lavado de un compuesto que contenga humedad residual. Un aparato que puede utilizarse para el lavado es, por ejemplo, un depósito de agitación o un aparato de filtración. Si se utiliza un aparato de filtración para el lavado, la cantidad de ácido carboxílico utilizada para el lavado del DCDPSO húmedo es preferiblemente al menos 0,15 veces la masa total del DCDPSO húmedo, más preferiblemente al menos 0,2 veces la masa total del DCDPSO húmedo, particularmente al menos 0,5 veces la masa total del DCDPSO húmedo. La cantidad máxima de ácido carboxílico utilizada para lavar el DCDPSO húmedo es preferiblemente 3 veces la masa total del DCDPSO húmedo, más preferiblemente 2 veces la masa total del DCDPSO húmedo, en particular 1,5 veces la masa total del DCDPSO húmedo si se utiliza un aparato de filtración para lavar el DCDPSO húmedo. Si se utiliza un depósito de agitación para el lavado, la cantidad de ácido carboxílico para el lavado es preferentemente entre 0,5 y 3 veces la masa total del DCDPSO húmedo, más preferentemente de 1 a 2 veces la masa total del DCDPSO húmedo, particularmente de 1 a 1,5 veces la masa total del DCDPSO húmedo.

Si el lavado (V) se lleva a cabo en un depósito de agitación, puede ocurrir una separación de sólido y líquido después del lavado del DCDPSO húmedo. Para la separación de sólido y líquido puede utilizarse cualquier operación conocida por un experto. Las operaciones adecuadas de separación de sólido y líquido son, por ejemplo, la filtración o la centrifugación. Si la separación de sólido y líquido es una filtración, puede utilizarse cualquier aparato de filtración.

Mediante el lavado (V), se sustituye el disolvente por ácido carboxílico en el DCDPSO húmedo. El DCDPSO humedecido con ácido carboxílico comprende DCDPSO, ácido carboxílico y restos de disolvente en una cantidad preferentemente inferior al 1,5 % en peso con base en la cantidad total del DCDPSO humedecido con ácido carboxílico, más preferentemente en una cantidad inferior al 1,2 % en peso con base en la cantidad total del DCDPSO humedecido con ácido carboxílico, particularmente en una cantidad inferior al 1 % en peso con base en la cantidad total del DCDPSO humedecido con ácido carboxílico. La cantidad de ácido carboxílico en el DCDPSO humedecido con ácido carboxílico está preferentemente entre el 6 y el 30 % en peso con base en la masa total del DCDPSO humedecido con ácido carboxílico, más preferentemente entre el 9 y el 25 % en peso con base en la masa total del DCDPSO humedecido con ácido carboxílico, particularmente entre el 9 y el 15 % en peso con base en la masa total del DCDPSO humedecido con ácido carboxílico. Los intervalos de % en peso indicados anteriormente se refieren al DCDPSO humedecido con ácido carboxílico después de la filtración realizada en un aparato de filtración o, si el lavado se realiza en un depósito de agitación, después de la separación de sólido y líquido posterior al lavado.

Durante el lavado (V) se obtiene una mezcla líquida que comprende disolvente y ácido carboxílico y se retira del aparato de lavado. Para reducir la cantidad de ácido carboxílico y de disolvente que debe eliminarse, se prefiere separar la mezcla líquida que comprende disolvente y ácido carboxílico en una primera corriente que comprende sustancialmente disolvente y una segunda corriente que comprende sustancialmente ácido carboxílico. Esto permite que la primera y la segunda corriente se reciclen o se utilicen en diferentes procesos que utilizan ácido carboxílico o disolvente. "Que comprende sustancialmente disolvente" en este contexto significa que la primera corriente comprende preferentemente al menos un 95 % en peso de disolvente, más preferentemente al menos un 98 % en peso de disolvente, particularmente al menos un 99 % en peso de disolvente, cada uno de ellos con base en la cantidad total de la primera corriente. La segunda corriente comprende preferentemente al menos un 80 % en peso de ácido carboxílico, más preferentemente al menos un 85 % en peso de ácido carboxílico, particularmente al menos un 88 % en peso de ácido carboxílico, cada uno con base en la cantidad total de la segunda corriente. La razón del menor contenido de ácido carboxílico en la segunda corriente en comparación con la cantidad de disolvente en la primera corriente es que la mezcla líquida todavía contiene una cantidad considerable del DCDPSO. Por ejemplo, esta puede ser una cantidad de aproximadamente el 10 % en peso con base en la cantidad total de la primera corriente. Como el DCDPSO tiene un disolvente de rápida evaporación en comparación con el disolvente, el DCDPSO también se acumula en la segunda corriente.

Es particularmente preferible reciclar la segunda corriente que comprende sustancialmente ácido carboxílico en el lavado (V) del DCDPSO húmedo. La primera corriente que comprende sustancialmente disolvente se recicla preferentemente en la reacción (I).

La separación de la mezcla líquida en la primera y segunda corrientes puede obtenerse, por ejemplo, por destilación o evaporación. La evaporación o destilación se realiza generalmente a una presión inferior a la presión ambiente, preferentemente a una presión de 2 kPa a 70 kPa [20 a 700 mbar](abs), más preferentemente de 5 kPa a 50 kPa [50 a 500 mbar](abs), particularmente en un intervalo de 7 kPa a 20 kPa [70 a 200 mbar](abs). La evaporación o destilación se realiza habitualmente a una temperatura superior al punto de ebullición del disolvente en la mezcla líquida, preferentemente a una temperatura de 130 a 200°C más preferida de 140 a 180°C, particularmente en un intervalo de 150 a 170°C en el fondo de la columna de destilación.

El ácido carboxílico utilizado para el lavado del DCDPSO húmedo puede ser un solo ácido carboxílico o una mezcla de al

- menos dos ácidos carboxílicos diferentes. Preferentemente, el ácido carboxílico es al menos un ácido carboxílico alifático. El al menos un ácido carboxílico alifático puede ser al menos un ácido carboxílico lineal o al menos un ácido carboxílico ramificado o puede ser una mezcla de uno o más ácidos carboxílicos lineales y uno o más ácidos carboxílicos ramificados. Preferiblemente, el ácido carboxílico alifático es un ácido carboxílico alifático de C₆ a C₁₀, en particular un ácido carboxílico de C₆ a C₉, por lo que se prefiere especialmente que el al menos un ácido carboxílico sea un ácido monocarboxílico alifático. Así, el al menos un ácido carboxílico puede ser un ácido hexanoico, un ácido heptanoico, un ácido octanoico, un ácido nonanoico o un ácido decanoico o una mezcla de uno o más de dichos ácidos. Por ejemplo, el al menos un ácido carboxílico puede ser ácido n-hexanoico, ácido 2-metil-pentanoico, ácido 3-metil-pentanoico, ácido 4-metil-pentanoico, ácido n-heptanoico, ácido 2-metil-hexanoico, ácido 3-metil-hexanoico, ácido 4-metil-hexanoico, ácido 5-metil-hexanoico, ácido 2-etil-pentanoico, ácido 3-etil-pentanoico, ácido n-octanoico, ácido 2-metil-heptanoico, ácido 3-metil-heptanoico, ácido 4-metil-heptanoico, ácido 5-metil-heptanoico, ácido 6-metil-heptanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido 4-etil-hexanoico, ácido 2-propil-pentanoico, ácido 2,5-dimetilhexanoico, ácido 5,5-dimetil-hexanoico, ácido n-nonanoico, ácido 2-etil-heptanoico, ácido n-decanoico, ácido 2-etil-octanoico, ácido 3-etil-octanoico, ácido 4-etil-octanoico. El ácido carboxílico también puede ser una mezcla de diferentes isómeros estructurales de uno de dichos ácidos. Por ejemplo, el al menos un ácido carboxílico puede ser el ácido isononanoico que comprende una mezcla de ácido 3,3,5-trimetil-hexanoico, ácido 2,5,5-trimetil-hexanoico y ácido 7-metil-octanoico o el ácido neodecanoico que comprende una mezcla de ácido 7,7-dimetil-octanoico, ácido 2,2,3,5-tetrametil-hexanoico, ácido 2,4-dimetil-2-isopropilpentanoico y ácido 2,5-dimetil-2-etilhexanoico. En particular, preferentemente el ácido carboxílico es el ácido n-hexanoico o el ácido n-heptanoico.
- Después de sustituir el disolvente por el ácido carboxílico, el DCDPSO humedecido con ácido carboxílico obtenido se utiliza en la reacción (VI) para obtener una mezcla de reacción que comprende la DCDPS y ácido carboxílico.
- La reacción (VI) del DCDPSO y el agente oxidante en un ácido carboxílico como disolvente en principio puede operarse como se conoce por un experto a partir del WO-A 2018/007481.
- Se prefiere que en la reacción (VI) para producir DCDPS utilizando el DCDPSO, generalmente se utilice una solución que comprende DCDPSO y ácido carboxílico en una proporción en peso del DCDPSO a ácido carboxílico en un intervalo de 1 : 2 a 1 : 6, más preferentemente en un intervalo de 1 : 2 a 1 : 4, particularmente en un intervalo de 1 : 2,5 a 1 : 3,5. Para lograr esta proporción, puede añadirse ácido carboxílico adicional al DCDPSO humedecido con ácido carboxílico. Con esta proporción del DCDPSO y ácido carboxílico, la solubilidad de la DCDPS producida por oxidación del DCDPSO es óptima a la temperatura de la reacción de oxidación y de un proceso de cristalización posterior para obtener DCDPS cristalizada. Tal proporción permite particularmente una disipación de calor suficiente en la reacción y una cantidad de DCDPS en el licor madre obtenida por cristalización que es lo más baja posible.
- Además, se prefiere que la reacción comprenda producir DCDPS haciendo reaccionar la solución que comprende DCDPSO en el ácido carboxílico con un agente oxidante para obtener una mezcla de reacción que comprende DCDPS y ácido carboxílico, en donde la concentración de agua en la mezcla de reacción se mantiene por debajo del 5 % en peso. Al mantener la concentración de agua por debajo de 5 % en peso es posible utilizar un ácido carboxílico lineal de C₆-C₁₀ que es particularmente preferido por ser sólo ligeramente peligroso para la salud y tener una buena biodegradabilidad. Otra ventaja de utilizar un ácido carboxílico lineal de C₆-C₁₀ es que el ácido carboxílico lineal de C₆-C₁₀ muestra una buena separabilidad del agua a bajas temperaturas, lo que permite la separación del ácido carboxílico lineal de C₆-C₁₀ sin dañar el producto y que además permite reciclar el ácido carboxílico lineal de C₆-C₁₀ como disolvente en el proceso de oxidación.
- Para llevar a cabo la reacción, la solución se suministra preferentemente en un reactor. El reactor puede ser cualquier reactor que permita mezclar y hacer reaccionar los componentes introducidos en el reactor. Un reactor adecuado es, por ejemplo, un reactor de depósito de agitación o un reactor con circulación forzada, particularmente un reactor con circulación externa y una boquilla para introducir el líquido circulante. Por razones de estabilidad y fiabilidad del proceso, se prefiere que el reactor sea un reactor de depósito de agitación con un agitador de transporte axial.
- Para controlar la temperatura en el reactor, se prefiere utilizar un reactor con equipo de intercambio de calor, por ejemplo, de doble camisa o una bobina de calentamiento. Esto permite un calentamiento adicional o la disipación de calor durante la reacción y mantener la temperatura constante o en un intervalo de temperatura predefinido en el que se lleva a cabo la reacción. Preferentemente, la temperatura de reacción se mantiene entre 70 y 110°C, más preferentemente entre 80 y 100°C, particularmente entre 85 y 95°C, por ejemplo 86, 87, 88, 89 90, 91, 92, 93, 94°C.
- Para obtener la DCDPS, la solución que comprende el DCDPSO y el ácido carboxílico se oxida mediante un agente oxidante. Por lo tanto, el agente oxidante se añade preferentemente a la solución para obtener una mezcla de reacción. A partir de la mezcla de reacción se puede obtener la humedad residual que comprende la DCDPS.
- El agente oxidante utilizado para la oxidación del DCDPSO para la obtención de DCDPS es preferentemente al menos un peróxido. Preferentemente, la reacción (VI) se lleva a cabo en presencia de uno o dos, particularmente en presencia de un perácido. El al menos un perácido puede ser un perácido lineal o ramificado de C₁ a C₁₀, que puede estar sin sustituir o sustituido, por ejemplo, por alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₅ o por halógeno, como el flúor. Ejemplos de ello son el ácido peracético, el ácido performico, el ácido perpropiónico, el ácido percaprónico, el ácido pervalérico o el ácido pertrifluoroacético. Particularmente, es preferible que el al menos un perácido sea un perácido de C₆ a C₁₀, por ejemplo el perácido 2-etilhexanoico. Si el al menos un perácido es soluble en agua, es ventajoso añadir el al menos un perácido

como solución acuosa. Además, si el al menos un perácido no es suficientemente soluble en agua, es ventajoso que el al menos un perácido se disuelva en el respectivo ácido carboxílico. Lo más preferible es que el al menos un perácido sea un perácido lineal o ramificado de C₆ a C₁₀ que se genere *in situ*. En particular, el al menos un perácido se genera *in situ* a partir de al menos un ácido carboxílico que corresponde al ácido carboxílico utilizado para el lavado del DCDPSO y que se detalla anteriormente.

De manera particularmente preferente, el perácido se genera *in situ* utilizando peróxido de hidrógeno (H₂O₂) como agente oxidante. Al menos una parte del H₂O₂ añadido reacciona con el ácido carboxílico formando el perácido. El H₂O₂ se añade preferentemente como una solución acuosa, por ejemplo, solución de 1 a 90 % en peso, como una solución de 20, 30, 40, 50, 60 70 u 80 % en peso, preferentemente como una solución de 30 a 85 % en peso, particularmente como una solución de 50 a 85 % en peso, cada una de ellas basada en la cantidad total de la solución acuosa. El uso de una solución acuosa altamente concentrada de H₂O₂, particularmente una solución de 70 a 85 % en peso, por ejemplo de 70 % en peso, basada en la cantidad total de la solución acuosa, puede conducir a una reducción del tiempo de reacción. También puede facilitar el reciclaje del al menos un ácido carboxílico.

En particular, preferentemente el al menos un perácido es un perácido lineal de C₆ o C₇ que se genera *in situ*. Para reducir adicionalmente el tiempo de reacción y añadir sólo una pequeña cantidad de agua a la mezcla de reacción, se prefiere particularmente que el ácido carboxílico de C₆-C₁₀ sea ácido n-hexanoico o ácido n-heptanoico y que el peróxido de hidrógeno sea una solución de 10 a 85 % en peso.

Para evitar la acumulación del agente oxidante y lograr una oxidación constante del DCDPSO, se prefiere añadir el agente oxidante de forma continua con una tasa de alimentación controlada, por ejemplo con una tasa de alimentación de 0,002 a 0,01 mol por mol del DCDPSO y minuto. Más preferentemente, el agente oxidante se añade con una tasa de alimentación de 0,003 a 0,008 mol por mol de DCDPSO y minuto, particularmente con una tasa de alimentación de 0,004 a 0,007 mol por mol de DCDPSO y minuto.

Si el agente oxidante se alimenta en al menos dos etapas, se prefiere añadir el agente oxidante en dos etapas, en donde la adición del agente oxidante (VI.b) comprende:

(VI.b.1) añadir de 0,9 a 1,05 mol de agente oxidante por mol del DCDPSO distribuido uniformemente a la solución a una temperatura de 70 a 110°C preferentemente durante un período de 1,5 a 5 h en una primera etapa para obtener una mezcla de reacción;

(VI.b.2) agitar la mezcla de reacción tras la finalización de la primera etapa a la temperatura de la primera etapa, preferentemente durante 5 a 30 min sin añadir agente oxidante;

(VI.b.3) añadir de 0,05 a 0,2 mol de agente oxidante por mol del DCDPSO a la mezcla de reacción a una temperatura de 80 a 110°C, preferentemente durante un período inferior a 40 min en una segunda etapa;

(VI.b.4) agitar la mezcla de reacción tras la finalización de la segunda etapa a la temperatura de la segunda etapa, preferentemente durante 10 a 30 min sin añadir agente oxidante,

(VI.b.5) calentar la mezcla de reacción a una temperatura de 95 a 110°C y mantener esta temperatura preferentemente durante 10 a 90 min para obtener una mezcla de reacción que comprenda DCDPS.

Si la oxidación del DCDPSO se lleva a cabo en al menos dos etapas, para convertir el DCDPSO en DCDPS, el DCDPSO se oxida añadiendo el agente oxidante en la primera y segunda etapas a la solución que comprende DCDPSO y ácido carboxílico.

"Distribuido uniformemente" en este contexto significa que el agente oxidante puede añadirse de forma continua a una tasa de alimentación constante o a tasas de alimentación que cambian periódicamente. Además de las tasas de alimentación continuas que cambian periódicamente, las tasas de alimentación que cambian periódicamente también comprenden tasas de alimentación que cambian discontinuamente, por ejemplo, tasas de alimentación donde el agente oxidante se añade durante un tiempo definido, luego no se añade ningún agente oxidante durante un tiempo definido y esta adición y no adición se repite hasta que se añade la cantidad completa de agente oxidante para la primera etapa. El periodo en el que se añade el agente oxidante preferiblemente es de 1,5 a 5 h, más preferido de 2 a 4 h, en particular de 2,5 a 3,5 h. Añadiendo el agente oxidante uniformemente distribuido a lo largo de dicho periodo, se puede evitar que el agente oxidante se acumule en la mezcla de reacción, lo que puede dar lugar a una mezcla explosiva. Además, al añadir el agente oxidante a lo largo de dicho periodo, el proceso puede ampliarse fácilmente, ya que esto permite también disipar el calor del proceso en un proceso ampliado. Por otra parte, con dicha cantidad se evita la descomposición del peróxido de hidrógeno y, por tanto, se puede minimizar la cantidad de peróxido de hidrógeno utilizada en el proceso.

La temperatura a la que se lleva a cabo la primera etapa (VI.b.1) es de 70 a 110 °C, preferiblemente de 85 a 100 °C, particularmente de 90 a 95 °C. En este intervalo de temperatura, se puede conseguir una alta velocidad de reacción con una alta solubilidad del DCDPSO en el ácido carboxílico. Esto permite minimizar la cantidad de ácido carboxílico y por ello se puede conseguir una reacción controlada.

- Una vez completada la adición del agente oxidante en la primera etapa (VI.b.1), la mezcla de reacción se agita a la temperatura de la primera etapa preferentemente durante 5 a 30 min sin añadir agente oxidante (VI.b.2). Al agitar la mezcla de reacción después de completar la adición del agente oxidante, el agente oxidante y el DCDPSO que aún no reaccionó se ponen en contacto para continuar la reacción formando la DCDPS para reducir la cantidad de DCDPSO que queda como impureza en la mezcla de reacción.
- Para reducir aún más la cantidad de DCDPSO en la mezcla de reacción, después de completar la agitación sin añadir agente oxidante, se añaden a la mezcla de reacción en la segunda etapa (VI.b.3) de 0,05 a 0,2 mol de agente oxidante por DCDPSO, preferentemente de 0,06 a 0,15 mol de agente oxidante por mol de DCDPSO, particularmente de 0,08 a 0,1 mol de agente oxidante por mol de DCDPSO.
- En la segunda etapa (VI.b.3), el agente oxidante se añade preferentemente en un periodo de 1 a 40 min, más preferentemente en un periodo de 5 a 25 min, particularmente en un periodo de 8 a 15 min. La adición del agente oxidante en la segunda etapa puede tener lugar de la misma manera que en la primera etapa. Además, también es posible añadir todo el agente oxidante de la segunda etapa a la vez.
- La temperatura de la segunda etapa (VI.b.3) es de 80 a 110°C, más preferentemente de 85 a 100°C, particularmente de 93 a 98°C. Además, se prefiere que la temperatura de la segunda etapa sea de 3 a 10°C más alta que la temperatura de la primera etapa. Es más preferible que la temperatura en la segunda etapa sea de 4 a 8°C más alta que la temperatura en la primera etapa, particularmente preferible que la temperatura en la segunda etapa sea de 5 a 7°C más alta que la temperatura en la primera etapa. Mediante la temperatura más alta en la segunda etapa, es posible lograr una mayor velocidad de reacción.
- Después de la adición del agente oxidante en la segunda etapa, la mezcla de reacción se agita a la temperatura de la segunda etapa preferentemente durante 10 a 20 min para continuar la reacción de oxidación del DCDPSO formando DCDPS en (VI.b.4).
- Para completar la reacción de oxidación, después de agitar a la temperatura de la segunda etapa sin añadir agente oxidante, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 95 a 110°C, más preferida de 95 a 105°C, particularmente de 98 a 103°C y se mantiene a esta temperatura preferiblemente de 10 a 90 min, más preferido de 10 a 60 min, particularmente de 10 a 30 min en (VI.b.5). En el proceso de oxidación, particularmente cuando se utiliza H₂O₂ como agente oxidante, se forma agua. Además, puede añadirse agua con el agente oxidante. Preferentemente, la concentración de agua en la mezcla de reacción se mantiene por debajo del 5 % en peso, más preferentemente por debajo del 3 % en peso, particularmente por debajo del 2 % en peso. Utilizando peróxido de hidrógeno acuoso con una concentración del 70 al 85 % en peso, la concentración de agua durante la reacción de oxidación se mantiene baja. Incluso puede ser posible mantener la concentración de agua en la mezcla de reacción durante la reacción de oxidación por debajo del 5 % en peso sin eliminar el agua mediante el uso de peróxido de hidrógeno acuoso con una concentración del 70 al 85 % en peso.
- Adicional o alternativamente, puede ser necesario eliminar el agua del proceso para mantener la concentración de agua en la mezcla de reacción por debajo del 5 % en peso. Para eliminar el agua del proceso, es posible, por ejemplo, eliminar el agua de la mezcla de reacción. La eliminación se realiza preferentemente utilizando un gas inerte como medio de eliminación. Si la concentración de agua en la mezcla de reacción se mantiene por debajo del 5 % en peso cuando se utiliza peróxido de hidrógeno acuoso con una concentración del 70 al 85 % en peso, no es necesario eliminar adicionalmente el agua. Sin embargo, incluso en este caso es posible eliminar el agua para reducir aún más la concentración.
- La cantidad de gas inerte utilizada para eliminar el agua es preferentemente de 0 a 2 Nm³/h/kg, más preferentemente de 0,2 a 1,5 Nm³/h/kg, en particular de 0,3 a 1 Nm³/h/kg. La tasa de gas en Nm³/h/kg puede determinarse de acuerdo con la norma DIN 1343, enero de 1990, como flujo de gas relativo. La depuración del agua con el gas inerte puede tener lugar durante todo el proceso o durante al menos una parte del mismo, pudiendo interrumpirse la depuración del agua entre las partes, independientemente del modo en que se añada el agente oxidante. Particularmente, es preferible que el agua se depure mediante el burbujeo continuo de un gas inerte en la mezcla de reacción.
- Para evitar diferentes tasas de conversión del DCDPSO se prefiere homogeneizar la mezcla de reacción. Por razones de estabilidad y fiabilidad del proceso, se prefiere, por lo tanto, usar un reactor de depósito de agitación con un agitador de transporte axial. Para apoyar la reacción de oxidación, es además ventajoso añadir adicionalmente al menos un catalizador ácido a la mezcla de reacción. Un ácido adicional en este contexto es un ácido que no es el ácido carboxílico que sirve de disolvente. El ácido adicional puede ser un ácido inorgánico u orgánico, siendo el ácido adicional preferentemente al menos un ácido fuerte. Preferiblemente, el ácido fuerte tiene un valor pK_a de -9 a 3, por ejemplo de -7 a 3 en agua. Es más preferible que el al menos un ácido fuerte tenga un valor pK_a negativo, como de -9 a -1 o de -7 a -1 en el agua.
- Algunos ejemplos de ácidos inorgánicos que constituyen el al menos un ácido fuerte son el ácido nítrico, el ácido clorhídrico, el ácido bromhídrico, el ácido perclórico y/o el ácido sulfúrico. De manera particularmente preferente, se utiliza

un ácido inorgánico fuerte, en particular el ácido sulfúrico. Si bien es posible utilizar al menos un ácido inorgánico fuerte en forma de solución acuosa, se prefiere que el al menos un ácido inorgánico se utilice puro. Los ácidos orgánicos fuertes adecuados son, por ejemplo, los ácidos sulfónicos orgánicos, por lo que es posible que se utilice al menos un ácido sulfónico alifático o al menos un ácido sulfónico aromático o una mezcla de ellos. Ejemplos para el al menos un ácido orgánico fuerte son el ácido para-toluenosulfónico, el ácido metanosulfónico o el ácido trifluorometanosulfónico. Particularmente, es preferible que el ácido orgánico fuerte sea el ácido metanosulfónico. Además de utilizar al menos un ácido inorgánico fuerte o al menos un ácido orgánico fuerte, también es posible utilizar una mezcla de al menos un ácido inorgánico fuerte y al menos un ácido orgánico fuerte como catalizador ácido. Dicha mezcla puede comprender, por ejemplo, ácido sulfúrico y ácido metanosulfónico.

El catalizador ácido se añade preferentemente en cantidades catalíticas. Así, la cantidad de catalizador ácido utilizada puede ser de 0,1 a 0,3 mol por mol del DCDPSO, más preferentemente de 0,15 a 0,25 mol por mol del DCDPSO. Sin embargo, se prefiere emplear el catalizador ácido en una cantidad inferior a 0,1 mol por mol de DCDPSO, como por ejemplo en una cantidad de 0,001 a 0,08 mol por mol del DCDPSO, por ejemplo de 0,001 a 0,03 mol por mol del DCDPSO. Particularmente preferible, el catalizador ácido se utiliza en una cantidad de 0,005 a 0,01 mol por mol del DCDPSO.

La reacción de oxidación puede llevarse a cabo a presión atmosférica o a una presión inferior o superior a la atmosférica, por ejemplo de 1 a 90 kPa [10 a 900 mbar](abs). Preferentemente, la reacción de oxidación se lleva a cabo a una presión de 20 a 80 kPa [200 a 800 mbar](abs), particularmente de 35 a 70 kPa [350 a 700 mbar](abs), como 40, 50 o 60 kPa [400, 500 o 600 mbar](abs). Sorprendentemente, la presión reducida tiene la ventaja adicional de que se puede aumentar la conversión total de la DCDPS y, por tanto, se puede conseguir un contenido muy bajo de DCDPS restante en el producto.

La reacción de oxidación puede llevarse a cabo en atmósfera ambiente o en atmósfera inerte. Si la reacción de oxidación se lleva a cabo en atmósfera inerte, se prefiere purgar el reactor con un gas inerte antes de introducir el DCDPSO y el ácido carboxílico. Si la reacción de oxidación se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte y el agua formada durante la reacción de oxidación se depura con un gas inerte, se prefiere además que el gas inerte utilizado para proporcionar la atmósfera inerte y el gas inerte que se utiliza para eliminar el agua sea el mismo. Otra ventaja de utilizar una atmósfera inerte es que se reduce la presión parcial de los componentes en la reacción de oxidación, especialmente la presión parcial del agua.

Para obtener la DCDPS como producto, la mezcla de reacción se separa en una humedad residual que comprende la DCDPS (en lo sucesivo también denominada "DCDPS húmeda") y una fase líquida que comprende el ácido carboxílico en (VII).

Si la humedad de la DCDPS húmeda no tiene un efecto negativo en los procesos que utilizan la DCDPS, la DCDPS húmeda puede retirarse del proceso como producto bruto. Sin embargo, es preferible seguir trabajando la DCDPS húmeda.

La separación puede llevarse a cabo mediante cualquier proceso conocido, por ejemplo mediante una destilación o mediante el enfriamiento para formar una suspensión y la posterior separación de sólido y líquido de la suspensión. En particular, es preferible que la mezcla de reacción se separe por enfriamiento y posterior separación de sólido y líquido.

Preferentemente, para separar la mezcla de reacción en la DCDPS húmeda y la fase líquida que comprende el ácido carboxílico, la mezcla de reacción se enfría a una temperatura inferior al punto de saturación de la DCDPS para obtener una suspensión que comprende DCDPS cristalizada y una fase líquida. La suspensión se separa mediante una separación de sólido y líquido en DCDPS húmeda y un segundo licor madre. La separación de sólido y líquido puede llevarse a cabo por cualquier medio de separación adecuado, por ejemplo, por filtración o centrifugación.

El enfriamiento para la cristalización de la DCDPS puede llevarse a cabo en cualquier aparato de cristalización o cualquier otro aparato que permita el enfriamiento de la mezcla orgánica, por ejemplo, un aparato con superficies que puedan enfriarse, como un recipiente o un depósito con camisa de enfriamiento, serpentina refrigerante o deflectores de enfriamiento como los llamados "deflectores de potencia".

Para evitar la precipitación y el ensuciamiento de las superficies refrigeradas, se prefiere especialmente que la separación de la mezcla de reacción en (VII) comprenda:

(VII.a) mezclar la mezcla de reacción con agua en un recipiente cerrado hermético al gas para obtener una mezcla líquida;

(VII.b) enfriar la mezcla líquida obtenida en (VII.a) hasta una temperatura inferior al punto de saturación de la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo al:

- (i) reducir la presión en el recipiente cerrado hermético al gas hasta una presión en la que el agua comience a evaporarse,
- (ii) condensar el agua evaporada por enfriamiento;
- (iii) mezclar el agua condensada con la mezcla líquida en el recipiente cerrado hermético al gas, para obtener una suspensión que comprenda la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo cristalizada;

(VII.c) realizar una separación de sólido y líquido de la suspensión para obtener la DCDPS húmeda y la fase líquida que comprende el ácido carboxílico.

Este proceso permite el enfriamiento de la mezcla de reacción que contiene DCDPS sin superficies de enfriamiento en las que, especialmente al iniciar el proceso de enfriamiento, se acumula la DCDPS cristalizada y forma una capa sólida. Esto aumenta la eficacia del proceso de enfriamiento. Además, se pueden evitar esfuerzos adicionales para eliminar esta capa sólida.

Si el enfriamiento se lleva a cabo de acuerdo con (VII.b), la suspensión que se somete a la separación de sólido y líquido contiene además de la DCDPS cristalizada y el ácido carboxílico, agua.

En particular, cuando se utilizan ácidos carboxílicos como disolvente que tienen un punto de ebullición superior a 150°C a 100 kPa [1 bar], el enfriamiento mediante la reducción de la presión para evaporar el disolvente, para condensar el disolvente evaporado por enfriamiento y reciclar el disolvente condensado de nuevo en el recipiente hermético al gas requeriría un alto consumo de energía para lograr las bajas presiones necesarias. Al mezclar la mezcla de reacción con agua y evaporar, condensar y reciclar el agua condensada, es posible desplazar el punto de saturación por enfriamiento sin evaporar el disolvente a altas temperaturas o reducir la presión a valores muy bajos, lo que supone un gran consumo de energía. Así, particularmente no se produce ningún cambio en el color de la DCDPS. Sorprendentemente, el enfriamiento y la cristalización de la DCDPS mediante la adición de agua, la reducción de la presión para evaporar el agua, la condensación del agua por enfriamiento y el reciclaje del agua condensada y su mezcla en la mezcla de reacción pueden llevarse a cabo incluso cuando se utilizan ácidos carboxílicos como disolventes que tienen una pobre solubilidad en agua.

Para cristalizar la DCDPS, se prefiere proporcionar núcleos de cristal. Los núcleos de cristal pueden proporcionarse de la misma manera que se ha descrito anteriormente para la cristalización del DCDPSO. Preferentemente, los núcleos de cristal se generan *in situ* en una etapa de inicialización. La etapa de inicialización comprende preferentemente las siguientes etapas antes de reducir la presión en la etapa (i):

- reducir la presión en el recipiente cerrado hermético al gas, de manera que el punto de ebullición del agua en la mezcla líquida sea de 80 a 95°C;
- evaporar el agua hasta que se produzca una formación inicial de sólidos;
- aumentar la presión en el recipiente y calentar la mezcla líquida en el recipiente cerrado hermético al gas hasta una temperatura de 1 a 10°C por debajo del punto de saturación de la DCDPS.

Para generar los núcleos de cristal en la etapa de inicialización, es posible sólo evaporar el agua hasta que tenga lugar una formación inicial de sólidos. También es posible condensar completamente el agua evaporada por enfriamiento y devolver toda el agua condensada al recipiente cerrado hermético al gas. Esto último tiene el efecto de que la mezcla orgánica en el recipiente cerrado hermético al gas se enfría y se forman sólidos. También es viable una mezcla de ambos enfoques, donde sólo una parte del agua evaporada y condensada se devuelve al recipiente hermético al gas.

Preferiblemente, la reducción de la presión (VII.b(i)) se controla con un perfil de enfriamiento escalonado de 5 a 25 K/h para aproximarse a una sobresaturación constante con un contenido de sólidos creciente y, por tanto, una mayor superficie cristalina para el crecimiento.

La cristalización se continúa preferentemente hasta que el contenido de sólidos en la suspensión en la última etapa de la cristalización es de 5 a 50 % en peso, más preferentemente de 5 a 40 % en peso, particularmente de 20 a 40 % en peso, con base en la masa de la suspensión.

Para lograr este contenido de sólidos en la suspensión, se prefiere reducir la presión en la etapa (i) hasta que la suspensión obtenida por el enfriamiento se haya enfriado a una temperatura de 10 a 30°C, más preferida de 15 a 30°C, particularmente de 20 a 30°C.

La presión a la que se alcanza esta temperatura depende de la cantidad de agua en la mezcla líquida. Preferentemente, la cantidad de agua mezclada a la mezcla líquida es tal que la cantidad de agua en la mezcla líquida es del 10 al 60 % en peso con base en la cantidad total de la mezcla líquida. Más preferentemente, la cantidad de agua mezclada a la mezcla líquida es tal que la cantidad de agua en la mezcla líquida es de 10 a 50 % en peso con base en la cantidad total de la mezcla líquida y, particularmente, la cantidad de agua mezclada a la mezcla líquida es tal que la cantidad de agua en la mezcla líquida es de 15 a 35 % en peso con base en la cantidad total de la mezcla líquida.

Para favorecer el enfriamiento de la mezcla orgánica, es además posible proporcionar al recipiente cerrado hermético al gas con superficies refrigerantes para un enfriamiento adicional. Las superficies refrigerantes pueden ser, por ejemplo, una camisa de enfriamiento, serpentina refrigerante o deflectores refrigerados como los llamados "deflectores de potencia". Sorprendentemente, la formación de precipitaciones y suciedad en las superficies refrigerantes puede evitarse o al menos reducirse considerablemente, si el enfriamiento adicional se inicia no antes de que la temperatura de la mezcla

líquida se reduzca a una temperatura de 20 a 60°C, más preferentemente de 20 a 50°C, particularmente de 20 a 40°C.

Después de completar el enfriamiento y la cristalización por reducción de la presión, se termina el proceso y, preferentemente, la presión se ajusta a la presión ambiente, de nuevo. Una vez alcanzada la presión ambiente, la suspensión formada por el enfriamiento de la mezcla líquida en el recipiente cerrado hermético al gas se somete a la separación de sólido y líquido (VII.c). En el proceso de separación de sólido y líquido, la DCDPS cristalizada formada por el enfriamiento se separa del ácido carboxílico y del agua.

La separación de sólido y líquido comprende, por ejemplo, una filtración, centrifugación o sedimentación. Preferentemente, la separación de sólido y líquido es una filtración. En el líquido de la separación de sólido y líquido, el segundo licor madre que comprende el ácido carboxílico y el agua se separa de la DCDPS sólida y se obtiene DCDPS húmeda como producto. Si la separación de sólido y líquido es una filtración, la DCDPS húmeda se denomina "torta de filtración de DCDPS".

La separación de sólido y líquido se realiza preferentemente de la misma manera que la separación de sólido y líquido de la suspensión que contiene el DCDPSO.

Para purificar la DCDPS húmeda, la DCDPS húmeda se lava preferentemente con una base acuosa en una primera fase y posteriormente con agua en una segunda fase. Mediante el lavado, se eliminan especialmente los restos de ácido carboxílico y otras impurezas, por ejemplo, los subproductos no deseados que se formaron durante el proceso de producción de la DCDPS.

Al añadir un ácido fuerte a la base acuosa después del lavado, el ácido carboxílico puede reutilizarse y, debido a la reducción del carbono orgánico total (COT), la fase acuosa es más fácil de eliminar. La base acuosa utilizada para lavar la DCDPS húmeda puede ser una base acuosa o una mezcla de al menos dos bases acuosas. Preferiblemente, la base acuosa utilizada para el lavado en la primera fase es un hidróxido de metales alcalinos acuoso o una mezcla de al menos dos hidróxidos de metales alcalinos acuosos, por ejemplo hidróxido de potasio acuoso o hidróxido de sodio, en particular hidróxido de sodio. Si se utiliza un hidróxido de metal alcalino como base acuosa, el hidróxido de metal alcalino acuoso comprende preferentemente de 1 a 50 % en peso de hidróxido de metal alcalino con base en la cantidad total de hidróxido de metal alcalino acuoso, más preferentemente de 1 a 20 % en peso de hidróxido de metal alcalino con base en la cantidad total de hidróxido de metal alcalino acuoso, particularmente de 2 a 10 % en peso de hidróxido de metal alcalino con base en la cantidad total de hidróxido de metal alcalino acuoso. Esta cantidad es suficiente para lavar adecuadamente la DCDPS húmeda.

Al utilizar el hidróxido de metal alcalino acuoso, el anión del ácido carboxílico reacciona con el catión de metal alcalino del hidróxido de metal alcalino formando una sal orgánica y agua, que es soluble en agua. Por lo tanto, el lavado de la DCDPS húmeda con agua permite obtener DCDPS como producto que contiene menos de 1 % en peso, preferentemente menos de 0,7 %, particularmente menos de 0,5 % en peso de impurezas orgánicas.

Para obtener DCDPS con un contenido tan pequeño de impurezas orgánicas, la cantidad de la base acuosa, en particular el hidróxido de metal alcalino utilizado para el lavado en la primera fase es preferentemente de 0,5 a 10 kg por kg de DCDPS seca, más preferentemente de 1 a 6 kg por kg de DCDPS seca, particularmente de 2 a 5 kg por kg de DCDPS seca.

Como el agua de la base acuosa y el agua producida por la reacción del anión de la base con el ácido carboxílico generalmente no es suficiente para eliminar toda la sal orgánica y como otra parte de la base acuosa puede permanecer en la DCDPS húmeda, la DCDPS húmeda se lava con agua en la segunda fase. Al lavar con agua, se eliminan los restos de la sal orgánica y de la base acuosa que no reaccionaron. La eliminación puede controlarse midiendo el pH de la DCDPS húmeda. A continuación, el agua puede eliminarse fácilmente de la DCDPS mediante los procesos de secado habituales conocidos por un experto para obtener DCDPS seca como producto. Alternativamente, es posible utilizar la DCDPS húmeda que se obtiene tras el lavado con agua en las siguientes fases del proceso.

El lavado con agua en la segunda fase se realiza preferentemente en dos etapas de lavado. En este caso, es especialmente preferible utilizar agua fresca para el lavado en la segunda etapa de lavado y utilizar el agua que se ha utilizado en la segunda etapa de lavado en la primera etapa de lavado. Esto permite mantener baja la cantidad de agua que se utiliza para el lavado en total.

El lavado de la DCDPS húmeda se realiza preferentemente a temperatura ambiente. También es posible lavar la DCDPS húmeda a temperaturas diferentes de la temperatura ambiente, por ejemplo, por encima de la temperatura ambiente.

En particular, la base acuosa utilizada para el lavado de la DCDPS húmeda contiene ácido carboxílico o la sal orgánica del ácido carboxílico. Para reducir la cantidad de ácido carboxílico que se retira con el agua y se somete a purificación en una planta de purificación y, por lo tanto, se elimina completamente, de acuerdo con la invención, la base acuosa se mezcla con un ácido fuerte después de utilizarse para el lavado. El ácido fuerte se selecciona preferentemente de forma que la segunda sal que se forma a partir del anión del ácido fuerte tenga una buena solubilidad en el agua y una mala solubilidad en el ácido carboxílico. En este contexto, "buena solubilidad" significa que pueden disolverse al menos 20 g por 100 g de disolvente y "mala solubilidad" significa que pueden disolverse menos de 5 g por 100 g de disolvente.

La escasa solubilidad de la segunda sal en el ácido carboxílico tiene el efecto de que el ácido carboxílico que puede recuperarse comprende menos de 3 ppm en % en peso de impurezas sobre la masa total del ácido carboxílico. Esto permite seguir utilizando el ácido carboxílico sin necesidad de otras etapas de purificación.

Dependiendo de la base acuosa que se utilice para el lavado de la DCDPS húmeda, el ácido fuerte es preferentemente ácido sulfúrico o un ácido sulfónico, como el ácido paratoluenosulfónico o el ácido alcanosulfónico, por ejemplo el ácido metanosulfónico. Si la base acuosa es un hidróxido de metal alcalino, el ácido fuerte es particularmente preferible que sea ácido sulfúrico. Particularmente si un ácido fuerte está utilizado como catalizador ácido en la reacción, el ácido fuerte que está utilizado para mezclar con la base acuosa para sacar el ácido carboxílico y el ácido utilizado como catalizador ácido preferentemente es el mismo.

Para permitir la reutilización del ácido carboxílico, éste debe separarse de la fase acuosa. Esto se lleva a cabo preferentemente mediante una separación de fases. El ácido carboxílico separado por la separación de fases puede utilizarse en cualquier proceso en el que se utilice un ácido carboxílico respectivo. Sin embargo, se prefiere especialmente reciclar el ácido carboxílico en el proceso de producción de la DCDPS, por ejemplo, utilizándolo en el lavado (V) o como disolvente en (VI). Si el ácido carboxílico contiene impurezas después de ser separado por la separación de fases, es posible someter el ácido carboxílico a etapas adicionales de purificación como el lavado o la destilación para eliminar las impurezas de alto o bajo punto de ebullición.

Debido a la cantidad comparativamente pequeña de ácido carboxílico en la base acuosa después de ser mezclada con el ácido fuerte, es posible añadir al menos una parte del segundo licor madre a la base acuosa mezclada con el ácido fuerte o mezclar la base acuosa después de ser utilizada con al menos una parte del segundo licor madre y el ácido fuerte antes de llevar a cabo la separación de fases. Esto permite mejorar la eficacia de la separación de fases.

Especialmente en el caso de que el enfriamiento y la cristalización se lleven a cabo en el recipiente cerrado hermético al gas mediante la adición de agua y la reducción de la presión, el segundo licor madre contiene adicionalmente agua. Para permitir la reutilización del ácido carboxílico en este caso también el filtrado debe someterse a una separación de fases. La mezcla de la base acuosa con el ácido fuerte y el segundo licor madre tiene en este caso la ventaja adicional de que sólo hay que realizar una separación de fases para separar el ácido carboxílico orgánico de la fase acuosa.

Dependiendo de las cantidades de fase orgánica y fase acuosa y del proceso utilizado para la separación de fases, puede ser necesario aumentar la cantidad de la fase acuosa en la mezcla. Esto puede conseguirse, por ejemplo, haciendo circular al menos una parte de la fase acuosa a través del aparato de separación de fases y del dispositivo de mezcla.

Para evitar la obstrucción de las partículas, después de la filtración, el segundo licor madre puede utilizarse para descargar la salida de la base acuosa del filtro.

Además de introducir la parte de la fase acuosa que se ramificó para circular en el aparato de separación de fases antes o después de la mezcla con el segundo licor madre y la base acuosa después de ser mezclada con el ácido fuerte, también es posible recircular la parte de la fase acuosa en la mezcla de la base acuosa con el ácido fuerte.

Adicional o alternativamente, también es posible aumentar la cantidad de la fase acuosa introduciendo al menos una parte del agua que se utilizó para el lavado en la segunda fase después del lavado con la base acuosa, en la separación de fases. Al introducir al menos una parte de esta agua en la separación de fases, se pueden recuperar incluso los restos de impurezas orgánicas, en particular el ácido carboxílico, que todavía pueden estar presentes en la DCDPS tras el lavado con la base acuosa.

Como alternativa, también es posible mezclar el segundo licor madre y la fase orgánica obtenida en la separación de fases. En este caso, el segundo licor madre puede someterse a una separación de fases para eliminar el agua del segundo licor madre antes de mezclarlo, pero también es posible mezclar el segundo licor madre con la fase orgánica sin someter el segundo licor madre a ninguna otra etapa del proceso antes de mezclarlo con la fase orgánica.

Para permitir la reutilización de la fase líquida que comprende el ácido carboxílico que se obtiene mediante la separación de la mezcla de reacción en (VII), la fase líquida se purifica preferentemente al:

- destilar una parte de la fase líquida que comprende el ácido carboxílico;
- depurar los disolventes de lenta evaporación de al menos una parte de la fase líquida que comprende el ácido carboxílico; y
- reciclar el ácido carboxílico purificado en la reacción (VI).

Este proceso permite reutilizar la mayor parte del ácido carboxílico utilizado como disolvente para la reacción y, por tanto, reducir la cantidad de subproductos que hay que retirar y eliminar.

Para evitar un aumento de la cantidad de impurezas contenidas en el ácido carboxílico, la fase líquida que comprende el ácido carboxílico que se separa de la mezcla de reacción se somete a este proceso de purificación. Mediante la

purificación se puede eliminar una gran cantidad de impurezas del ácido carboxílico y, por tanto, del proceso. De este modo, se evita que la DCDPS producida se contamine con estas impurezas.

Para purificar la fase líquida que comprende el ácido carboxílico, se somete a destilación entre el 2 y el 25 % en volumen de la fase líquida que comprende el ácido carboxílico. Mediante la destilación, se eliminan las impurezas de bajo punto de ebullición y las impurezas de alto punto de ebullición de esta parte de la fase líquida que comprende el ácido carboxílico. Para eliminar aún más los disolventes de lenta evaporación de la fase líquida que comprende el ácido carboxílico, al menos una parte de esta fase líquida se depura con un gas inerte. De este modo, es posible llevar a cabo la destilación de una parte de la fase líquida antes o después de la depuración de toda la fase líquida. Además, es posible separar la fase líquida en dos partes y someter una parte a la destilación y la otra a la depuración.

Independientemente de la mezcla antes o después de la separación de fases, la mezcla de la fase orgánica y el segundo licor madre o, alternativamente, la fase orgánica es la fase líquida que comprende el ácido carboxílico que se purifica.

A diferencia de una destilación, mediante la depuración también se pueden eliminar pequeñas cantidades de los disolventes de lenta evaporación. Esto permite conseguir un ácido carboxílico purificado que comprende menos del 1,5 % en peso, preferiblemente menos del 1 % en peso, particularmente menos del 0,6 % en peso de agua y menos del 1,5 % en peso, preferiblemente menos del 1 % en peso, particularmente menos del 0,6 % en peso de monoclorobenceno, cada uno de ellos con base en la cantidad total del ácido carboxílico purificado reciclado en la reacción (VI).

Independientemente de si la fase líquida que comprende el ácido carboxílico se somete a depuración en su totalidad o sólo una parte de la fase líquida que comprende el ácido carboxílico se somete a depuración, la depuración se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 80 a 100°C, más preferentemente a una temperatura de 85 a 95°C, particularmente a una temperatura de 85 a 90°C y a una presión de 10 a 70 kPa [0,1 a 0,7 bar](abs), más preferentemente de 20 a 40 kPa [0,2 a 0,4 bar](abs), particularmente de 25 a 35 kPa [0,25 a 0,35 bar](abs).

En el proceso de depuración, un gas de depuración fluye a través de la fase líquida que comprende el ácido carboxílico. El gas de depuración se selecciona de manera que sea inerte respecto a los componentes incluidos en la fase líquida que comprende el ácido carboxílico. Un gas de depuración adecuado es preferentemente un gas inerte.

La depuración puede llevarse a cabo en cualquier aparato adecuado para un proceso de depuración y conocido por un experto.

Se ha demostrado que para eliminar las impurezas de alto y bajo punto de ebullición en una cantidad tal que no se produzca una acumulación, sólo debe someterse a la destilación una parte del ácido carboxílico bruto. Esto tiene la ventaja de que se puede ahorrar energía y se puede utilizar un aparato más pequeño para la destilación.

Si la fase líquida total que comprende el ácido carboxílico se depura y el ácido carboxílico bruto así obtenido se separa en una primera y una segunda corriente de ácido carboxílico, la segunda corriente de ácido carboxílico que se introduce en la destilación contiene preferentemente de 2 a 25 % en volumen del ácido carboxílico bruto. Más preferentemente, la segunda corriente de ácido carboxílico contiene de 5 a 20 % en volumen, particularmente de 7 a 15 % en volumen del ácido carboxílico bruto y la primera corriente de ácido carboxílico el resto del ácido carboxílico bruto.

Si la fase líquida que comprende el ácido carboxílico se separa en una primera parte y una segunda parte que se somete a destilación, la segunda parte que se introduce en la destilación comprende de 2 a 25 % en volumen, más preferentemente de 5 a 20 % en volumen, particularmente de 7 a 15 % en volumen de la fase líquida que comprende el ácido carboxílico y la primera parte el resto de la fase líquida que comprende el ácido carboxílico.

La destilación de la segunda corriente de ácido carboxílico o de la segunda parte de la fase líquida que comprende ácido carboxílico puede llevarse a cabo en cualquier aparato adecuado para llevar a cabo una destilación y que permita extraer una corriente que comprenda disolventes de rápida evaporación, una corriente que comprenda disolventes de lenta evaporación y una corriente que comprenda al menos un componente que tenga una temperatura de ebullición entre el punto de ebullición de los disolventes de rápida evaporación y el de los disolventes de lenta evaporación.

La destilación se realiza preferentemente a una temperatura inferior comprendida en un intervalo de 130 y 250°C, más preferentemente entre 150 y 220°C, en particular entre 190 y 215°C, una temperatura de salida entre 50 y 150°C, más preferentemente entre 100 y 140°C, en particular entre 120 y 140°C, y una presión comprendida en un intervalo de 1 kPa [10 mbar](abs) y 40 kPa [400 mbar](abs), más preferentemente en un intervalo de 2 kPa [20 mbar](abs) y 30 kPa [300 mbar](abs), en particular en un intervalo de 3 kPa [30 mbar](abs) y 25 kPa [250 mbar](abs).

El ácido carboxílico retirado de la columna de destilación como corriente lateral se mezcla con la primera corriente de ácido carboxílico y se recicla en la reacción (VI) o el lavado (V).

Para mantener constante la temperatura de la reacción y evitar además el calentamiento de los componentes utilizados para la reacción en el reactor, se prefiere templar el ácido carboxílico purificado a una temperatura de 80 a 100°C antes de reciclarlo en la reacción. Esta temperatura corresponde a la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción y, por

tanto, no es necesario calentar grandes cantidades de componentes en el reactor antes de que comience la reacción.

Tras el lavado con una base acuosa y posteriormente con agua, la primera DCDPS purificada así obtenida puede contener todavía restos del ácido carboxílico, DCDPSO e isómeros. Para eliminar estas impurezas, se prefiere someter el primer DCDPSO purificado a un proceso de purificación adicional. Alternativamente, también es posible someter la DCDPS húmeda que se obtiene al separar la mezcla de reacción (VII) al siguiente proceso de purificación para eliminar las impurezas. Sin embargo, se prefiere especialmente lavar la DCDPS húmeda con la base acuosa y posteriormente con agua antes de llevar a cabo el siguiente proceso de lavado.

Para la purificación, la DCDPS húmeda o la primera DCDPS purificada, si se lava la DCDPS húmeda, se elabora posteriormente al:

(A) disolver la DCDPS húmeda o la primera DCDPS purificada en un disolvente orgánico en el que la DCDPS tenga una solubilidad del 0,5 al 20 % a 20°C para obtener una solución;

(B) enfriar la solución hasta una temperatura inferior al punto de saturación de la DCDPS para obtener una suspensión que comprenda la DCDPS cristalizada;

(C) realizar una separación de sólido y líquido para obtener una humedad residual purificada que comprenda DCDPS y un tercer licor madre;

(D) lavar la humedad residual purificada que comprende DCDPS con un disolvente orgánico en el que la DCDPS tiene una solubilidad de entre el 0,5 y el 20 % a 20°C;

(E) repetir opcionalmente las etapas B) a D);

(F) secar la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo;

(G) opcionalmente, procesar y, preferentemente, reciclar en la disolución (A) al menos una parte del tercer licor madre y, opcionalmente, el disolvente orgánico en el que la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo tiene una solubilidad del 0,5 al 20 % a 20°C utilizado para el lavado por destilación.

La solubilidad del DCDPS en el disolvente orgánico se define como $S = (m_{\text{DCDPS}}/m_{\text{solv}}) \cdot 100$ [%], siendo m_{DCDPS} la cantidad de DCDPS en kg y m_{solv} la cantidad de disolvente en kg.

Mediante este proceso de purificación es posible reducir aún más las impurezas en la DCDPS y conseguir una DCDPS que contenga menos de 0,3 % en peso de isómeros, menos de 10 ppm de sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo, particularmente menos de 2 ppm de sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo y menos de 200 ppm, particularmente menos de 100 ppm de ácido carboxílico, cada uno de ellos basado en la cantidad total de DCDPS seca.

Para purificar la DCDPS húmeda o la primera DCDPS purificada (en lo sucesivo denominada DCDPS bruta), en primer lugar la DCDPS bruta, que puede contener humedad residual, por ejemplo agua procedente del lavado de la DCDPS tras completar la reacción o ácido carboxílico que se utiliza como disolvente en la reacción, se mezcla con el disolvente orgánico en el que la DCDPS tiene una solubilidad de entre el 0,5 y el 20 % a 20°C (en lo sucesivo denominado disolvente orgánico). Al mezclar la DCDPS bruta con el disolvente orgánico, se forma una suspensión y la DCDPS bruta comienza a disolverse. Si la DCDPS bruta no contiene agua o si el contenido de agua en la DCDPS bruta es inferior al 1 % en peso, se prefiere añadir agua a la suspensión. Si se añade agua a la suspensión, es posible utilizar una mezcla líquida que comprenda el disolvente orgánico y el agua o añadir el agua por separado. El agua puede añadirse simultáneamente con el disolvente orgánico, antes de añadir el disolvente orgánico o después de terminar de añadir el disolvente orgánico. Sin embargo, es particularmente preferible utilizar DCDPS bruta que contenga agua en una cantidad de 1 a 30 % en peso, más preferido de 2 a 25 % en peso y particularmente de 3 a 20 % en peso.

Para favorecer la disolución de la DCDPS bruta en el disolvente orgánico, se calienta la suspensión que comprende la DCDPS bruta y el disolvente orgánico. Preferentemente, la suspensión se calienta a una temperatura de 90 a 120°C, particularmente en un intervalo de 100 a 110°C. Para evitar la evaporación del disolvente orgánico durante el calentamiento de la suspensión, el calentamiento se realiza preferentemente a presión elevada. Preferentemente, durante el calentamiento para apoyar la disolución de la DCDPS bruta en el disolvente orgánico, la presión se establece entre 200 y 1000 kPa [2 y 10 bar](abs), más preferentemente entre 300 y 500 kPa [3 y 5 bar](abs), particularmente entre 350 y 450 kPa [3,5 y 4,5 bar](abs).

Tras completar la disolución de la DCDPS en el disolvente orgánico, la suspensión así producida se enfría a una temperatura inferior al punto de saturación de la DCDPS para obtener una suspensión que comprende DCDPS cristalizada. Debido al enfriamiento de la suspensión, la DCDPS comienza a cristalizar de nuevo. Esta nueva cristalización de la DCDPS en el disolvente orgánico tiene la ventaja de que las impurezas que puedan estar incluidas en la DCDPS bruta permanecen disueltas en el disolvente orgánico y los cristales recién formados por el enfriamiento tienen una mayor pureza. La disolución de la DCDPS en el disolvente orgánico para obtener la suspensión se completa cuando se disuelve

al menos el 90 % de la DCDPS. De manera particularmente preferente, la disolución de la DCDPS en el disolvente orgánico se completa cuando se disuelven todas las DCDPS.

Para evitar un crecimiento demasiado rápido de los cristales por el que las impurezas disueltas en el disolvente orgánico se incorporarían a los cristales recién formados, se prefiere enfriar la solución en (B) con una tasa de enfriamiento en varias etapas de 3 a 15 K/h inicialmente durante 0,5 a 3h más preferido de 0,5 a 2h y posteriormente de 10 a 40 K/h, más preferido con una tasa de enfriamiento de 15 a 30 K/h, particularmente a una tasa de enfriamiento de 18 a 25 K/h hasta que se alcance una temperatura final predefinida. Además del enfriamiento preferido de varias etapas, también es posible un enfriamiento de una sola etapa con una velocidad de enfriamiento de 10 a 30 K/h hasta alcanzar la temperatura final.

Cuanto menor sea la temperatura a la que se enfríe la solución, menor será la cantidad de DCDPS que aún se disuelve en el tercer licor madre. Por otra parte, los esfuerzos necesarios para el enfriamiento aumentan con la disminución de la temperatura. Por lo tanto, la solución se enfría preferentemente en (B) a una temperatura de -10 a 25°C, más preferentemente a una temperatura de 0 a 20°C, particularmente a una temperatura de 3 a 12°C. El enfriamiento a una temperatura en tal intervalo tiene la ventaja de que se optimiza el rendimiento de la etapa con respecto a los esfuerzos necesarios. Esto tiene el efecto adicional de que se pueden minimizar los flujos de residuos del proceso global.

El enfriamiento de la solución para la cristalización de la DCDPS se lleva a cabo preferentemente en el mismo modo que el descrito anteriormente para la cristalización del DCDPSO y comprende preferentemente:

(B.i) reducir la presión de la solución hasta una presión a la que el disolvente orgánico comienza a evaporarse;

(III.c) condensar el disolvente orgánico evaporado por enfriamiento;

(B.iii) mezclar el disolvente orgánico condensado con la solución para obtener la suspensión.

Si la DCDPS bruta contiene agua, en este proceso de enfriamiento en un recipiente cerrado hermético al gas no puede excluirse que además del disolvente orgánico también se evapore una parte del agua. Por lo tanto, cuando se utiliza el término "disolvente orgánico" en la descripción de las etapas de evaporación y condensación en el proceso de enfriamiento (B), el experto aprecia que el disolvente orgánico también puede comprender agua.

Se prefiere especialmente reducir la presión en la etapa (B.i) hasta que la temperatura en el recipiente cerrado hermético al gas alcance el valor predefinido de -10 a 25°C, preferentemente de 0 a 20°C, particularmente de 3 a 12°C. A estas temperaturas predefinidas, la presión en el recipiente cerrado hermético al gas suele ser de 1 a 40 kPa [10 a 400 mbar](abs), preferentemente de 1 a 20 kPa [10 a 200 mbar](abs), en particular de 3 a 8 kPa [30 a 80 mbar](abs). Una vez alcanzado el valor de temperatura predefinido, se interrumpe la reducción de la presión y, a continuación, se ventila el recipiente cerrado hermético al gas hasta alcanzar la presión ambiente. El perfil de temperatura en el recipiente cerrado hermético al gas se selecciona preferentemente de forma que la solución esté sometida a una sobresaturación constante.

Después de alcanzar la presión ambiente, se extrae la suspensión con partículas de sulfona de 4,4'-diclorodifenilo en el disolvente orgánico (en lo sucesivo denominada "suspensión") que se ha formado en el recipiente cerrado hermético al gas mediante el enfriamiento y se introduce en el separador de sólido y líquido (C).

La cristalización se continúa preferentemente hasta que el contenido de sólidos en la suspensión en la última etapa de la cristalización es de 5 a 50 % en peso, más preferentemente de 5 a 40 % en peso, particularmente de 15 a 40 % en peso, con base en la masa de la suspensión.

El enfriamiento y la cristalización discontinuos permiten una mayor flexibilidad en cuanto al margen de operación y las condiciones de cristalización y son más resistentes frente a las variaciones de las condiciones del proceso, por lo que suelen ser preferidos.

La separación de sólido y líquido comprende, por ejemplo, una filtración, centrifugación o sedimentación. Preferentemente, la separación de sólido y líquido es una filtración. En la separación de sólido y líquido se elimina el tercer licor madre de la DCDPS sólida y se obtiene la humedad residual que comprende la DCDPS purificada (en lo sucesivo también denominada "DCDPS húmeda purificada"). Si la separación de sólido y líquido es una filtración, la DCDPS húmeda purificada se denomina "torta de filtración purificada".

Independientemente de que se lleve a cabo de forma continua o discontinua, la separación de sólido y líquido se realiza preferentemente a temperatura ambiente o a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, preferentemente a una temperatura de 0 a 10°C.

Aparte de la temperatura inferior preferida, la separación de sólido y líquido se lleva a cabo preferentemente de la misma manera que la descrita anteriormente para la separación de sólido y líquido de la suspensión que comprende DCDPSO.

Para purificar aún más la DCDPS y eliminar las impurezas de la superficie de la DCDPS cristalizada y que pueden estar contenidas en el disolvente orgánico restante en la DCDPS húmeda purificada, así como en la DCDPS no cristalizada, la

DCDPS húmeda purificada se lava con un disolvente orgánico en el que la DCDPS tiene una solubilidad de entre el 0,5 y el 20 % a 20°C (en lo sucesivo también denominado disolvente orgánico).

La cantidad de disolvente orgánico utilizada para el lavado se elige preferentemente de forma que las impurezas y la DCDPS no cristalizada se eliminen de la DCDPS húmeda. Preferentemente, la cantidad de disolvente orgánico utilizada para el lavado es de 0,3 a 3 kg por kg de DCDPS húmeda, más preferentemente de 0,5 a 2 kg por kg de DCDPS húmeda, particularmente de 0,8 a 1,5 kg por kg de DCDPS húmeda. Cuanto menor sea la cantidad de disolvente orgánico para el lavado, menores serán los esfuerzos para reciclar el disolvente orgánico y reutilizarlo en el ciclo del proceso, pero cuanto menor sea la cantidad de disolvente orgánico, menor será la eficacia del lavado en lo que respecta a los ácidos carboxílicos y al sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo restante y a los isómeros de la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo.

Tras el lavado, la torta de filtración purificada se retira y se seca para obtener DCDPS seca como producto.

El lavado de la DCDPS húmeda se realiza preferentemente a temperatura ambiente. También es posible lavar la DCDPS húmeda purificada a temperaturas diferentes de la temperatura ambiente, por ejemplo, por encima de la temperatura ambiente.

El tercer licor madre obtenido en la separación de sólido y líquido y el disolvente orgánico utilizado para el lavado todavía pueden contener DCDPS no cristalizada. Para aumentar el rendimiento de la DCDPS purificada en el proceso y reducir la cantidad de disolvente orgánico que debe eliminarse, preferiblemente, al menos una parte del tercer licor madre y, opcionalmente, el disolvente orgánico utilizado para el lavado se elaboran por destilación.

Al procesar al menos una parte del tercer licor madre y, opcionalmente, el disolvente orgánico utilizado para el lavado es posible retirar al menos una parte de la DCDPS todavía resuelto en el disolvente orgánico como disolvente de rápida evaporación y reciclar al menos una parte de los disolventes de rápida evaporación en el proceso de purificación (A) a (E) o en una etapa del proceso anterior al proceso de purificación para obtener la DCDPS como producto y aumentar el rendimiento. Además, el disolvente orgánico que se purifica en la destilación y que se obtiene como disolvente de lenta evaporación puede reciclarse en la etapa de purificación como disolvente orgánico para resolver la DCDPS o como disolvente orgánico para lavar la DCDPS. Si el disolvente orgánico se utiliza para lavar la DCDPS, debe cumplir unos requisitos de pureza predefinidos. Para ser utilizado para el lavado, el disolvente orgánico contiene preferentemente menos de 0,05 % en peso de impurezas, más preferentemente menos de 0,03 % en peso de impurezas, particularmente menos de 0,015 % en peso de impurezas, cada una de ellas basada en la masa total del disolvente orgánico.

En particular, preferentemente la cantidad de tercer licor madre y, opcionalmente, de disolvente orgánico utilizado para el lavado que se elabora por destilación es de 50 a 100 % en peso, más preferido de 70 a 100 % en peso, particularmente de 90 a 100 % en peso, cada uno con base en la cantidad total de tercer licor madre y disolvente orgánico utilizado para el lavado.

El disolvente orgánico que se utiliza para disolver la DCDPS y el disolvente orgánico que se utiliza para lavar la DCDPS húmeda se elige preferentemente de forma adicional de manera que la solubilidad de la DCDPS en el punto de ebullición sea de hasta el 100 %. Los disolventes orgánicos adecuados son, por ejemplo, éteres simétricos o asimétricos, ramificados o lineales, por ejemplo, éter dietílico o metil terc-butil éter, disolventes aromáticos sustituidos o no sustituidos como el tolueno, el monoclorobenceno o el benceno, ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, en particular ácidos carboxílicos de C₁ a C₃ o alcoholes de bajo peso molecular, en particular alcoholes C₁ a C₃. Preferentemente, el disolvente orgánico es metanol, etanol, isopropanol, acetona, metil terc-butil éter, ácido acético, tolueno, acetato de etilo o monoclorobenceno. De manera particularmente preferente, el disolvente orgánico es un alcohol de C₁ a C₃, en particular metanol, etanol o isopropanol. El más preferido como disolvente orgánico es el metanol.

Para la disolución del DCDPS y para el lavado pueden utilizarse diferentes disolventes orgánicos. Sin embargo, es particularmente preferible utilizar el mismo disolvente orgánico para disolver la DCDPS para obtener la solución y para lavar la DCDPS húmeda purificada.

Si la DCDPS, tras la separación de sólido y líquido y el lavado, sigue conteniendo una cantidad demasiado grande de impurezas, es posible repetir las etapas del proceso (A) a (D).

Para conseguir un producto seco, después del lavado se seca la DCDPS que todavía contiene disolvente orgánico. El secado puede llevarse a cabo en cualquier secador que pueda utilizarse para secar sustancias en partículas.

El secado se realiza preferentemente con un secador de contacto con una temperatura de pared de 105 a 140°C, más preferentemente de 110 a 135°C, en particular de 120 a 135°C. Al secar la DCDPS a dicha temperatura, se puede evitar la coloración de la DCDPS. El secado se prolonga preferentemente de 90 a 600 min, más preferentemente de 180 a 350 min, particularmente de 200 a 300 min.

Para apoyar el proceso de secado y evitar dañar el producto, por ejemplo, por oxidación, el secado en el secador se realiza preferentemente en una atmósfera inerte. La atmósfera inerte se consigue introduciendo un gas inerte en el secador.

Para permitir la reutilización del disolvente orgánico que se elimina de la DCDPS durante el secado por evaporación, el disolvente orgánico evaporado se condensa por enfriamiento. Si se introduce un gas inerte en el secador, normalmente el gas inerte y el disolvente orgánico evaporado se retiran juntos del secador. En este caso, en el condensador el disolvente orgánico condensado se separa del gas inerte. El disolvente orgánico, por ejemplo, puede reutilizarse para producir la solución (A) o para lavar (D) la DCDPS.

Al secar la DCDPS en estas condiciones, se puede conseguir un producto final que contenga menos de 400 ppm de disolvente orgánico.

Tras el secado, la DCDPS puede enfriarse para permitir su posterior manipulación, por ejemplo, el empaquetado en sacos *big bag* para su almacenamiento o transporte. Los enfriadores adecuados para enfriar la DCDPS seca pueden ser enfriadores de tornillo, enfriadores de paleta u otros enfriadores a granel o enfriadores de lecho fluidizado.

15 Ejemplos

Ejemplo 1 (producción de sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo)

Se introdujeron 5,5 mol de cloruro de aluminio y 40 mol de clorobenceno en un reactor de depósito de agitación como primer reactor. Se añadieron 5 mol de cloruro de tionilo a la mezcla de reacción en 160 min. La reacción en el primer reactor se llevó a cabo a 10°C. El cloruro de hidrógeno producido en la reacción se retiró del proceso. Después de terminar la adición de cloruro de tionilo, la mezcla de reacción se calentó a 60°C.

Tras finalizar la reacción en el primer reactor, la mezcla de reacción resultante se introdujo en un segundo reactor de depósito de agitación que contenía 3400 g de ácido clorhídrico con una concentración del 11 % en peso. El segundo reactor de depósito de agitación se calentó a una temperatura de 90°C. Después de 30 minutos se detuvo el mezclado y la mezcla se separó en una fase acuosa y una fase orgánica. Se retiró la fase acuosa y se lavó la fase orgánica con 3000 g de agua mientras se agitaba a 90°C. Tras el lavado, se detuvo la agitación y la mezcla se separó en una fase acuosa y una fase orgánica.

La fase acuosa se eliminó y la fase orgánica se sometió a una destilación. El monoclorobenceno se destiló de la fase orgánica hasta que se alcanzó la saturación a unos 88°C (controlada mediante una sonda de turbidez, condiciones de destilación: 20 kPa [200 mbar](abs)). La fase orgánica se enfrió reduciendo la presión hasta que la temperatura alcanzó los 30°C.

Mediante el enfriamiento se obtuvo una suspensión que contenía DCDPSO cristalizado. A continuación, la suspensión se filtró para obtener una torta de filtración que contenía DCDPSO cristalizado, que se lavó con 550 g de monoclorobenceno.

El licor madre combinado y el monoclorobenceno que se utilizó para el lavado se sometieron a una destilación. En la destilación se eliminó el monoclorobenceno hasta que la cantidad de licor madre combinado y el filtrado de lavado se redujo al 25 % en peso. La destilación se realizó a una temperatura inferior de 90°C y 20 kPa [200 mbar](abs).

Mientras que el monoclorobenceno destilado se reutilizó en el siguiente lote como material de partida, el 80 % en peso del producto inferior obtenido se transfirió a la cristalización del siguiente lote.

Tras el lavado con monoclorobenceno, la torta de filtración húmeda de monoclorobenceno así obtenida, que comprende DCDPSO cristalizado, se lavó con 300 g de ácido n-heptanoico y se filtró para obtener DCDPSO húmedo de ácido n-heptanoico como torta de filtración.

El filtrado se sometió a destilación para obtener una fracción superior de monoclorobenceno y una fracción inferior que comprendía ácido n-heptanoico y DCDPSO. La fracción inferior se completó con ácido n-heptanoico fresco y se reutilizó en la siguiente filtración. La destilación se realizó a una temperatura inferior de 140°C y 20 kPa [100 mbar](abs).

El rendimiento del sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo en estado estacionario fue de 1232 g, lo que corresponde a un rendimiento del 91,3 %.

El DCDPSO húmedo de ácido n-heptanoico tenía una pureza del 89,7 % en peso, conteniendo un 8,9 % en peso de ácido n-heptanoico, un 0,8 % en peso de monoclorobenceno, un 0,3 % en peso de 4,4'-diclorodifenilsulfuro y un 0,3 % en peso de 2,4'-di-clorodifenilsulfóxido.

60 Ejemplo 2 (producción de sulfona de 4,4'-diclorodifenilo)

Se disolvieron 1113 g del ácido n-heptanoico húmedo sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo en 2900 g de ácido n-heptanoico y se calentaron a 90°C. Se añadieron 7,2 g de ácido sulfúrico a la solución. Durante un periodo de 3 h y 10 min se añadieron 143 mL de H₂O₂ a la solución con una tasa de alimentación constante. Durante la reacción, la temperatura del recipiente se controló a 90°C mediante el enfriamiento de pared, por lo que se determinó que la temperatura del reactor era de 97 a

99°C. Tras finalizar esta etapa, se agitó el reactor durante 15 minutos a una temperatura de 97°C. A continuación, se añadió una segunda cantidad de 7 mL de H₂O₂ en 10 minutos. Tras completar la dosificación de H₂O₂, la temperatura de la solución se elevó a 100°C. El reactor se agitó durante 20 minutos a una temperatura de 100°C.

- 5 A la mezcla de reacción resultante, que comprende la DCDPS y el ácido n-heptanoico, se añadieron 881 g de agua a una temperatura de 97°C. La mezcla así obtenida se enfrió reduciendo la presión de acuerdo con el perfil de enfriamiento mostrado en la tabla 1.

Tabla 1: perfil de enfriamiento

tiempo [h]	temperatura [°C]	presión [kPa]
0:00	97	76 (760 mbar)
0:50	81	38 (380 mbar)
01:15	90	58 (580 mbar)
1:45	90	58 (580 mbar)
2:45	81	37 (370 mbar)
03:40	61,5	17,5 (175 mbar)
04:35	43	7 (70 mbar)
06:00	18	98 (980 mbar)

10

Mediante este proceso se obtuvo una suspensión que comprendía 2480 g de ácido n-heptanoico y DCDPS.

15

A continuación, la suspensión se filtró a temperatura ambiente para obtener una torta de filtración que contenía aproximadamente un 80 % de DCDPS, un 16 % de ácido n-heptanoico y un 4 % de agua. El licor madre que se separó de la torta de filtración en el proceso de filtración contenía aproximadamente 78 % de ácido n-heptanoico, 20 % de agua y aproximadamente 2,5 % de DCDPS. Para filtrar la suspensión, se utilizó un nutsche de vidrio que se cubrió con una tela filtrante Sefar® Tetex DLW 17-80000-SK 020 Pharma. Para el filtrado, se estableció una presión absoluta de 50 kPa (500 mbar) por debajo del nutsche. Tras la filtración, la torta de filtración se trató con aire seco durante 30 s.

20

Ejemplo 3 (lavado de la DCDPS con una base acuosa y agua)

La torta de filtración obtenida en el ejemplo 2 se lavó con 2 kg de NaOH diluido al 5 %. Para el lavado se fijó una presión de 75 kPa [750 mbar](abs) en el lado del filtrado del nutsche.

25

El lavado con NaOH diluido fue seguido por el lavado con 1,5 kg de agua. Para el lavado con agua se fijó una presión de 50 kPa [500 mbar](abs) en el lado del filtrado del nutsche. A continuación, la torta de filtración se trató durante 30 segundos con aire seco.

30

Tras el lavado y el tratamiento con aire seco, la torta de filtración contenía aproximadamente un 20 % en peso de agua y un 0,24 % en peso de ácido n-heptanoico. La masa final de la torta de filtración era de 1369 g.

El licor madre obtenido en el proceso de filtración se sometió a una separación de fases. Mediante la separación de fases se obtuvieron 482 g de fase acuosa y 2712 g de fase orgánica.

35

Ejemplo 4 (purificación de la DCDPS)

Se suspendieron 500,4 g de la torta de filtración obtenida en el ejemplo 3 que contenía 115 g de agua y que contenía aproximadamente 0,24% de ácido n-heptanoico y aproximadamente 240 ppm de isómeros de 4,4'-DCDPS en 1385 g de metanol. Esta mezcla se calentó a una temperatura de 100°C en un recipiente cerrado. La temperatura se mantuvo a 100°C durante 2h y 20 min. A continuación se redujo la presión en el recipiente y el metanol comenzó a evaporarse. La evaporación del metanol produjo la cristalización de la DCDPS. La temperatura en el recipiente se redujo linealmente con una tasa de -266,15 Celcius (10 Kelvin) por hora hasta que se alcanzó una temperatura de 10°C. Una vez alcanzada esta temperatura, se ventiló el recipiente hasta alcanzar la presión ambiente. La mezcla así obtenida de DCDPS cristalizada y metanol se filtró en un filtro nutsche. Mediante esta filtración se obtuvo una torta de filtración humedecida que pesaba 613,5g. La torta de filtración humedecida se lavó con 400g de metanol fresco. A continuación, la torta de filtración humedecida lavada se secó durante 5 horas en un evaporador rotativo Rotavapor® con una temperatura de pared de 130°C. El producto así obtenido tenía la siguiente composición:

50

99,987 % 4,4'-DCDPS
120 ppm de metanol
90 ppm de isómeros de DCDPS
< 20 ppm de ácido carboxílico restante.

Ejemplo 5 (Procesamiento del disolvente utilizado en la producción de DCDPS)

5 La fase orgánica obtenida por separación de fases del licor madre del ejemplo 3 se mezcló con 269 g de ácido sulfúrico al 50 %. Esta mezcla se combinó con el licor madre obtenido en la filtración del ejemplo 2. Este licor madre combinado se separó entonces en dos corrientes. Una corriente se sometió a destilación y otra corriente a depuración. Después de la destilación y la depuración, respectivamente, las corrientes de ácido carboxílico purificado resultantes se combinaron de nuevo. El licor madre combinado tenía la siguiente composición:

10 0,715 % en peso de monoclorobenceno, 0,02 % en peso de dodecano, 0,003 % en peso de éster metílico de ácido n-heptanoico, 0,026 % en peso de ácido valérico, 0,315 % en peso de ácido n-hexanoico, 95,02 % en peso de ácido n-heptanoico y 3,5 % en peso de agua.

Destilación

15 Se introdujeron 310 g del licor madre combinado en una columna de destilación por lotes con 10 bandejas y se destiló con una temperatura inferior de 160°C, y una temperatura superior de 135°C a una presión de 5,2 kPa [52 mbar](abs) durante unas 4,5 h. El ácido carboxílico obtenido por esta destilación tenía la siguiente composición:

20 0,014 % en peso de monoclorobenceno, 0,002 % en peso de dodecano, 0,0 % en peso de éster metílico de ácido n-heptanoico, 0,005 % en peso de ácido valérico, 0,185 % en peso de ácido n-hexanoico y 99,52 % en peso de ácido n-heptanoico.

Depuración

25 Se pusieron 2627 g del licor madre combinado con una temperatura de 88°C en un recipiente de amortiguación y se introdujeron continuamente en una columna de depuración con una tasa de alimentación de 66 mL/min.

La columna de depuración tenía 10 bandejas y el ácido carboxílico bruto se introdujo en la parte superior de la columna de depuración y 150 NL por hora de nitrógeno se introdujeron en la columna de despojamiento en la parte inferior como gas de despojamiento. La presión en la columna de depuración se fijó en 30 kPa (300 mbar).

30 Después de la extracción, el ácido carboxílico se extrajo continuamente de la columna de depuración y tenía la siguiente composición:

35 0,456 % en peso de monoclorobenceno, 0,018 % en peso de dodecano, 0,003 % en peso de éster metílico de ácido n-heptanoico, 0,025 % en peso de ácido valérico, 0,333 % en peso de ácido n-hexanoico, 95,36 % en peso de ácido n-heptanoico y 0,42 % en peso de agua.

40 El ácido carboxílico purificado (unificado a partir de la depuración y la destilación) se introdujo de nuevo en la reacción de oxidación y contenía un 0,41 % en peso de monoclorobenceno, un 2,2 % en peso de 4,4'-DCDPS, un 0,54 % de 2,4'-DCDPS, aproximadamente 600 ppm de lactonas, 4.000 ppm de ácido n-hexanoico, 240 ppm de ácido valérico, 100 ppm de ésteres y 160 ppm de dodecano.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir sulfona de 4,4'-diclorodifenilo, que comprende:
 - (I) hacer reaccionar cloruro de tionilo, clorobenceno y cloruro de aluminio en una proporción molar de cloruro de tionilo : clorobenceno : cloruro de aluminio de 1 : (6 a 9): (1 a 1,5) a una temperatura de 0 a menos de 20°C, formando un producto de reacción intermedio y cloruro de hidrógeno;
 - (II) mezclar ácido clorhídrico acuoso y el producto de reacción intermedio a una temperatura de 70 a 110°C para obtener una fase orgánica que comprende el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo y una fase acuosa;
 - (III) enfriar la fase orgánica que comprende el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo hasta una temperatura inferior al punto de saturación del sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo para obtener una suspensión que comprende el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo cristalizado;
 - (IV) separar el sólido y líquido de la suspensión para obtener una humedad residual que comprende el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo sólido que comprende el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo cristalizado y el disolvente, y un licor madre;
 - (V) lavar la humedad residual que comprende el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo sólido con un ácido carboxílico para obtener el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo humedecido con ácido carboxílico;
 - (VI) hacer reaccionar el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo humedecido con ácido carboxílico y un agente oxidante en un ácido carboxílico como disolvente para obtener una mezcla de reacción que comprende sulfona de 4,4'-diclorodifenilo y ácido carboxílico;
 - (VII) separar la mezcla de reacción que comprende sulfona de 4,4'-diclorodifenilo y ácido carboxílico en una humedad residual que comprende sulfona de 4,4'-diclorodifenilo como producto bruto y una fase líquida que comprende ácido carboxílico.
 - (VIII) opcionalmente, procesar la humedad residual que comprende sulfona de 4,4'-diclorodifenilo.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la separación de la mezcla de reacción en (VII) comprende:
 - (VII.a) mezclar la mezcla de reacción con agua en un recipiente cerrado hermético al gas para obtener una mezcla líquida, en donde preferentemente la cantidad de agua mezclada a la mezcla de reacción en (VII.a) es tal que la cantidad de agua en la mezcla líquida es del 10 al 60 % en peso con base en la cantidad total de la mezcla líquida;
 - (VII.b) enfriar la mezcla líquida obtenida en (VII.a) hasta una temperatura inferior al punto de saturación de la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo al:
 - (i) reducir la presión en el recipiente cerrado hermético al gas hasta una presión en la que el agua comience a evaporarse,
 - (ii) condensar el agua evaporada por enfriamiento;
 - (iii) mezclar el agua condensada con la mezcla líquida en el recipiente cerrado hermético al gas;
 para obtener una suspensión que comprende la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo cristalizada;
 - (VII.c) realizar una separación de sólido y líquido de la suspensión para obtener la humedad residual que comprende la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo y la fase líquida que comprende el ácido carboxílico.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la presión se reduce en (i) hasta que la suspensión se haya enfriado a una temperatura de 10 a 30°C.
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en (VIII) la humedad residual que comprende la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo se lava con una base acuosa y luego con agua para obtener una primera sulfona de 4,4'-diclorodifenilo purificada.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la base acuosa después de ser utilizada para el lavado se mezcla con un ácido fuerte y se lleva a cabo una separación de fases en la que se obtienen una fase acuosa y una fase orgánica que comprende el ácido carboxílico, en donde el ácido fuerte es preferentemente ácido sulfúrico o ácido alcano sulfónico.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el ácido carboxílico es al menos un ácido carboxílico alifático de C₆ a C₁₀, preferentemente ácido n-hexanoico, ácido n-heptanoico o una mezcla de los mismos.
7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el enfriamiento de la fase orgánica que comprende el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo en (III) se lleva a cabo en un recipiente cerrado hermético al gas al:
 - (III.a) reducir la presión en el recipiente cerrado hermético al gas;
 - (III.b) evaporar el disolvente;
 - (III.c) condensar el disolvente evaporado por enfriamiento;
 - (III.d) devolver el disolvente condensado al recipiente cerrado hermético al gas.
8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la humedad residual que comprende sulfona de 4,4'-diclorodifenilo o la primera sulfona de 4,4'-diclorodifenilo purificada, si la humedad residual que comprende la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo se lava, se procesa adicionalmente al:

- (A) disolver la humedad residual que comprende la 4,4'-diclorodifenil sulfona o la primera sulfona de 4,4'-diclorodifenilo purificada en un disolvente orgánico en el que la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo tiene una solubilidad del 0,5 al 20 % a 20°C para obtener una solución;
- 5 (B) enfriar la solución hasta una temperatura inferior al punto de saturación de la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo para obtener una suspensión que comprende la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo cristalizada;
- (C) llevar a cabo una separación de sólido y líquido para obtener una humedad residual que comprende sulfona de 4,4'-diclorodifenilo y un licor madre;
- 10 (D) lavar la humedad residual que comprende la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo con un disolvente orgánico en el que la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo tiene una solubilidad del 0,5 al 20 % a 20°C;
- (E) repetir opcionalmente las etapas B) a D);
- (F) la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo tiene una solubilidad del 0,5 al 20 % a 20°C;
- (G) opcionalmente, procesar y, preferentemente, reciclar en la disolución (A) al menos una parte del licor madre y, opcionalmente, el disolvente orgánico en el que la sulfona de 4,4'-diclorodifenilo tiene una solubilidad del 0,5 al 20 % a 20°C utilizado para el lavado por destilación.
- 15 9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la fase líquida que comprende el ácido carboxílico obtenido en (VII) se purifica al:
- 20 - destilar una parte de la fase líquida que comprende el ácido carboxílico;
- depurar los disolventes de lenta evaporación de al menos una parte de la fase líquida que comprende el ácido carboxílico; y
- reciclar el ácido carboxílico purificado en la reacción (VI).
- 25 10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la humedad residual que comprende el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo sólido obtenido en (IV) se lava con disolvente, en donde preferentemente al menos una parte del disolvente se purifica después de utilizarse para lavar la humedad residual que comprende el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo sólido y luego se recicla.
- 30 11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el licor madre obtenido en (IV) se concentra y al menos una parte del licor madre concentrado se recicla en el enfriamiento de la fase orgánica que comprende sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo (III).
- 35 12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la cantidad de ácido carboxílico en la reacción (VI) es tal que la proporción en peso entre el sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo y el ácido carboxílico es al menos 1 : 2.
13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el agente oxidante es un peróxido.
- 40 14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde una mezcla líquida que comprende clorobenceno y ácido carboxílico se retira del lavado (V) y la mezcla líquida que comprende clorobenceno y ácido carboxílico se separa en una primera corriente que comprende sustancialmente clorobenceno y una fase líquida que comprende sustancialmente ácido carboxílico, en donde preferentemente la fase líquida se recicla en el lavado (V) y la primera corriente se recicla en la reacción (I).
- 45 15. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde la fase orgánica que comprende sulfóxido de 4,4'-diclorodifenilo obtenida en (II) se separa y se lava con agua a una temperatura de 70 a 110°C antes de enfriar en (III).