(19)日本国特許庁(JP)　　(12)公表特許公報(A)　　(11)公表番号
特表2022-520200
(P2022-520200A)
(43)公表日　令和4年3月29日(2022.3.29)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
C07C 315/06 (2006.01)		C07C	315/06	4H006
C07C 317/14 (2006.01)		C07C	317/14	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全22頁）

(21)出願番号	特願2021-546724(P2021-546724)
(86)(22)出願日	令和2年2月6日(2020.2.6)
(85)翻訳文提出日	令和3年10月8日(2021.10.8)
(86)国際出願番号	PCT/EP2020/052968
(87)国際公開番号	WO2020/161226
(87)国際公開日	令和2年8月13日(2020.8.13)
(31)優先権主張番号	19156178.6
(32)優先日	平成31年2月8日(2019.2.8)
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
ＢＡＳＦ ＳＥ
ドイツ連邦共和国 ６７０５６ ルードウィッヒスハーフェン カールーボッシュ－ストラーセ ３８
(74)代理人　100100354
弁理士　江藤 聡明
(74)代理人　100167106
弁理士　倉脇 明子
(74)代理人　100194135
弁理士　山口 修
(74)代理人　100206069
弁理士　稲垣 謙司
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドを得る方法

(57)【要約】
本発明は、４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシド及び溶媒を含む液体混合物から４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドを得る方法に関し、当該方法が、
（ａ）前記液体混合物を、前記溶媒中の４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドの飽和点未満の温度まで冷却して、結晶化した４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドを含む懸濁液を得る工程と、
（ｂ）前記懸濁液を固液分離して、生成物としての残留水分含有固体４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシド及び母液を得る工程と、
（ｃ）前記母液を濃縮する工程と、
（ｄ）前記濃縮した母液の少なくとも一部を冷却工程（ａ）にリサイクルする工程と
を含む。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシド及び溶媒を含む液体混合物から４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドを得る方法であって、
（ａ）前記液体混合物を、前記溶媒中の４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドの飽和点未満の温度まで冷却して、結晶化した４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドを含む懸濁液を得る工程と、
（ｂ）前記懸濁液を固液分離して、生成物としての残留水分含有固体４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシド及び母液を得る工程と、
（ｃ）前記母液を濃縮する工程と、
（ｄ）前記濃縮した母液の少なくとも一部を冷却工程（ａ）にリサイクルする工程と
を含む、方法。
【請求項２】
前記溶媒が、クロロベンゼン、特にモノクロロベンゼンである、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
冷却工程（ａ）が、気密性密閉容器（１００）中で、
（ｉ）前記気密性密閉容器（１００）中の圧力を低下させるステップと、
（ｉｉ）溶媒を蒸発させるステップと、
（ｉｉｉ）冷却によって前記蒸発した溶媒を凝縮させるステップと、
（ｉｖ）前記凝縮した溶媒を前記気密性密閉容器中に戻すステップと
によって行われる、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
ステップ（ｉｉ）～（ｉｖ）が、ステップ（ｉ）における減圧中で行われる、請求項３に記載の方法。
【請求項５】
ステップ（ｉ）における前記減圧が、前記気密性密閉容器（１００）中の圧力が２０～３５０ミリバール（ａｂｓ）の範囲の所定の値に達するまで続けられる、請求項３又は４に記載の方法。
【請求項６】
前記圧力が所定の値に達した後、プロセスが終了し、圧力が常圧に設定される、請求項３から５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
前記４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドの結晶化を初期化するために、ステップ（ｉ）で減圧を設定する前に、以下のステップ：
－　前記混合物の沸点が８０～９５℃の範囲であるように、前記気密性密閉容器中の圧力を低下させるステップと
－　固体の初期形成が起こるまで溶媒を蒸発させるステップと
－　前記容器中の圧力を上げ、前記容器中の前記液体混合物を８５～１００℃の範囲の温度に加熱するステップと
を行う、請求項３から６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
溶媒の蒸留又は蒸発により、前記母液を濃縮する、請求項１から７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
前記蒸留又は蒸発が、２０～８００ミリバール（ａｂｓ）の範囲の圧力で行われる、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記蒸留が、４０～１１０℃の範囲の底部温度及び３０～１００℃の範囲の頂部温度を有する蒸留塔で行われる、請求項８又は９に記載の方法。
【請求項１１】

前記蒸発又は蒸留が、母液の量が前記蒸発又は蒸留に供給される母液の量の４～８０質量％に低減するまで続けられる、請求項８から１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
前記蒸発又は蒸留が、前記母液中の４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドの濃度が６～６０質量％の範囲であるまで続けられる、請求項８から１１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１３】
冷却（ａ）にリサイクルされる濃縮された母液の量が、１０～９５質量％の範囲である、請求項１から１２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１４】
冷却（ａ）が、５～５０質量％の範囲の前記懸濁液中の固形分が達成されるまで続けられる、請求項１から１３のいずれか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシド及び溶媒を含む液体混合物から４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドを得る方法に関する。４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシド（以下、ＤＣＤＰＳＯとも称する）は、１－クロロ－４（４－クロロフェニル）スルフィニルベンゼン又はビス（４－クロロフェニル）スルホキシドとも呼ばれる。
【背景技術】
【０００２】
ＤＣＤＰＳＯは、例えば、ポリマー、例えばポリスルホン、ポリエーテルスルホン又はポリフェニレンスルホンのようなポリアリーレンエーテルを調製するためのモノマーとして、又は医薬品、染料及び農薬の中間体として使用される４，４－ジクロロジフェニルスルホンを製造するための前駆体として使用することができる。
【０００３】
ＤＣＤＰＳＯ及び溶媒を含む液体混合物は、一般にＤＣＤＰＳＯの製造プロセスから発生する。さらに、例えばＤＣＤＰＳＯの精製のために、ＤＣＤＰＳＯと溶媒を混合することによって液体混合物を製造することが可能である。
【０００４】
ＤＣＤＰＳＯの製造にはいくつかの方法が知られている。１つの方法は、触媒、例えば塩化アルミニウムの存在下でチオニルクロリド及びクロロベンゼンを出発材料として使用するフリーデル・クラフツ反応である。一般的には、チオニルクロリドとクロロベンゼンの反応は、４，４’－ジクロロジフェニルスルホンの製造における第１の部分として開示されており、これにより、チオニルクロリドとクロロベンゼンの反応によって中間反応生成物が得られ、この中間反応生成物が高温で加水分解され、その後に酸化されて４，４’－ジクロロジフェニルスルホンを得る。
【０００５】
硫黄含有ジアリール化合物の一般的な製造方法は、例えば、Ｓｕｎ，Ｘ．ら，「ルイス酸で触媒するチオニルクロリドとセレンクロリドの求電子性芳香族置換反応、置換基効果、及び反応機構に関する研究」，Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｒｅｓｅａｒｃｈ，２０１３年，７３６～７４４頁、Ｓｕｎ，Ｘ．ら，「ベンゼンとチオニルクロリドの塩化アルミニウム促進の求電子性芳香族置換、及び硫黄（ＩＶ）から硫黄（ＩＩ）への新規還元反応による、ジフェニルスルホキシド及びジフェニルスルフィドの生成」，Ｐｈｏｓｐｈｏｒｕｓ，Ｓｕｌｆｕｒ，ａｎｄ Ｓｉｌｉｃｏｎ，２０１０年，第１８５巻，２５３５～２５４２頁、及びＳｕｎ，Ｘ．ら，「塩化鉄（ＩＩ）（$FeCl_3$）で触媒するクロロベンゼンとチオニルクロリド（$SOCl_2$）の求電子性芳香族置換、及び硫黄でのオートレドックスを同時に行ってジアリールスルフィド（Ar_2S）を得る：塩化アルミニウム（$AlCl_3$）による触媒作用との比較」，Ｐｈｏｓｐｈｏｒｕｓ，Ｓｕｌｆｕｒ

，ａｎｄ Ｓｉｌｉｃｏｎ，２０１７年，第１９２巻，Ｎｏ．３，３７６～３８０頁に開示されている。これらの論文では、異なる反応条件及び触媒が比較されている。

【０００６】

また、４，４’－ジクロロジフェニルスルホンの製造の一部として、ルイス酸触媒の存在下でのチオニルクロリドとクロロベンゼンのフリーデル・クラフツのアシル化反応は、例えばＣＮ－Ａ １０８０４７１０１、ＣＮ－Ａ １０２３５１７５６、ＣＮ－Ａ １０２３５１７５７、ＣＮ－Ａ １０２３５１７５８又はＣＮ－Ａ １０４５５７６２６にも開示されている。

【０００７】

第１の段階でＤＣＤＰＳＯを製造する、４，４’－ジクロロジフェニルスルホンの２段階製造方法は、ＣＮ－Ｂ １０４４０２７８０に開示されている。ＤＣＤＰＳＯの製造において、チオニルクロリド及びクロロベンゼンを原料として、無水塩化アルミニウムを触媒として使用して、２０～３０℃で行うフリーデル・クラフツ反応が記載されている。フリーデル・クラフツ反応の後に、冷却、加水分解、加熱、及び還流を行う。さらに、還流終了後、反応混合物を冷却し、ＤＣＤＰＳＯを白色の結晶の形態で沈殿させ、これを濾過することが記載されている。その後、ＤＣＤＰＳＯを酸化して４，４’－ジクロロジフェニルスルホンを得る。

【０００８】

ＳＵ－Ａ ７６５２６２も、４，４’－ジクロロジフェニルスルホンの２段階製造法を開示しており、ここで、第１の段階では、塩化アルミニウムの存在下で－１０～５０℃の範囲の温度でチオニルクロリド及びクロロベンゼンを使用するフリーデル・クラフツ反応によってＤＣＤＰＳＯが得られる。実施例によれば、フリーデル・クラフツ反応で得られた混合物を３％の塩酸水溶液に注ぎ、加熱してＤＣＤＰＳＯを過剰に添加されたクロロベンゼンに完全に溶解させる。２つの相に分離した後、有機相を洗浄し、次に冷却してＤＣＤＰＳＯを沈殿させる。１つの実施例において、フリーデル・クラフツ反応に関連する塩化水素を捕捉することにより、塩酸が得られる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【特許文献１】ＣＮ－Ａ １０８０４７１０１
【特許文献２】ＣＮ－Ａ １０２３５１７５６
【特許文献３】ＣＮ－Ａ １０２３５１７５７
【特許文献４】ＣＮ－Ａ １０２３５１７５８
【特許文献５】ＣＮ－Ａ １０４５５７６２６
【特許文献６】ＣＮ－Ｂ １０４４０２７８０
【特許文献７】ＳＵ－Ａ ７６５２６２

【非特許文献】

【００１０】

【非特許文献１】Ｓｕｎ，Ｘ．ら，「ルイス酸で触媒するチオニルクロリドとセレンクロリドの求電子性芳香族置換反応、置換基効果、及び反応機構に関する研究」，Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｒｅｓｅａｒｃｈ，２０１３年，７３６～７４４頁

【非特許文献２】Ｓｕｎ，Ｘ．ら，「ベンゼンとチオニルクロリドの塩化アルミニウム促進の求電子性芳香族置換、及び硫黄（ＩＶ）から硫黄（ＩＩ）への新規還元反応による、ジフェニルスルホキシド及びジフェニルスルフィドの生成」，Ｐｈｏｓｐｈｏｒｕｓ，Ｓｕｌｆｕｒ，ａｎｄ Ｓｉｌｉｃｏｎ，２０１０年，第１８５巻，２５３５～２５４２頁

【非特許文献３】Ｓｕｎ，Ｘ．ら，「塩化鉄（ＩＩ）（ＦｅＣｌ３）で触媒するクロロベンゼンとチオニルクロリド（ＳＯＣｌ２）の求電子性芳香族置換、及び硫黄でのオートレドックスを同時に行ってジアリールスルフィド（Ａｒ２Ｓ）を得る：塩化アルミニウム（ＡｌＣｌ３）による触媒作用との比較」，Ｐｈｏｓｐｈｏｒｕｓ，Ｓｕｌｆｕｒ，ａｎｄ Ｓｉｌｉｃｏｎ，２０１７年，第１９２巻，Ｎｏ．３，３７６～３８０頁

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１１】
本発明の目的は、ＤＣＤＰＳＯ及び溶媒を含む液体混合物から、４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドを得る方法を提供することであり、この方法はエネルギー効率が良く、この方法により、良好な収率、環境持続可能性を伴って、ＤＣＤＰＳＯを溶媒から効率的に分離することができる。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
この目的は、ＤＣＤＰＳＯ及び溶媒を含む液体混合物（以下「液体混合物」と呼ばれる）からＤＣＤＰＳＯを得る方法によって達成され、当該方法が、
（ａ）液体混合物を、溶媒中のＤＣＤＰＳＯの飽和点未満の温度まで冷却して、結晶化したＤＣＤＰＳＯを含む懸濁液を得る工程と、
（ｂ）懸濁液を固液分離して、生成物としての残留水分含有固体ＤＣＤＰＳＯ及び母液を得る工程と、
（ｃ）母液を濃縮する工程と、
（ｄ）濃縮した母液の少なくとも一部を冷却工程（ａ）にリサイクルする工程と
を含む。
【図面の簡単な説明】
【００１３】
【図１】図１は、ＤＣＤＰＳＯ及び溶媒を含む液体混合物からＤＣＤＰＳＯを得る方法の概略フロー図を示す
【図２】図２は、ＤＣＤＰＳＯの結晶化のための容器を示す。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
冷却することによりＤＣＤＰＳＯの大部分が結晶化するが、それでもまだＤＣＤＰＳＯの顕著な部分が溶媒に溶解したままである。母液を濃縮し、母液を冷却工程（ａ）にリサイクルすることにより、溶媒に溶解したＤＣＤＰＳＯの大部分を得、したがってプロセスから除去される生成物の量を減らすことが可能である。
【００１５】
飽和点とは、ＤＣＤＰＳＯが結晶化し始める液体混合物の温度を表す。この温度は、液体混合物中のＤＣＤＰＳＯの濃度に依存する。液体混合物中のＤＣＤＰＳＯの濃度が低いほど、結晶化が始まる温度は低くなる。
【００１６】
液体混合物に使用される溶媒は、ＤＣＤＳＰＯが特に工業規模の生産に適した温度で十分に溶解し、結晶化したＤＣＤＰＳＯを便利な方法で分離することができる任意の溶媒であることができる。このような溶媒としては、例えば、クロロベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、メタノール、又は前記溶媒の２種以上の混合物が挙げられる。ＤＣＤＰＳＯは一般にＤＣＤＰＳＯの製造から生成されるので、液体混合物に使用される溶媒は、好ましくはクロロベンゼン、特にモノクロロベンゼンである。
【００１７】
ＤＣＤＰＳＯを結晶化するための冷却（ａ）は、任意の結晶化装置、又は液体混合物の冷却を可能にする任意の他の装置、例えば、冷却することができる表面を備える装置、例えば冷却ジャケット、冷却コイル又はいわゆる「パワーバッフル」のような冷却バッフルを備えた容器又はタンクで行うことができる。
【００１８】
ＤＣＤＰＳＯの結晶化のための液体混合物の冷却は、連続的に又はバッチ式で行うことができる。沈殿及び冷却された表面での汚れを避けるために、気密性密閉容器中で、
（ｉ）気密性密閉容器の圧力を低下させるステップと、
（ｉｉ）溶媒を蒸発させるステップと、

（ｉｉｉ）冷却によって蒸発した溶媒を凝縮させるステップと、
（ｉｖ）凝縮した溶媒を気密性密閉容器中に戻すステップと
によって冷却を行うことが好ましい。

【００１９】

このプロセスは、結晶化したＤＣＤＰＳＯが蓄積して固体層を形成する冷却された表面なしで液体混合物を冷却することを可能にする。これは、冷却プロセスの効率を向上する。また、この固体層を除去するための追加の努力を回避することができる。したがって、冷却された表面のない気密性密閉容器を使用することが特に好ましい。

【００２０】

結晶化したＤＣＤＰＳＯの沈殿を避けるために、結晶化装置中で液体混合物をかき混ぜることがさらに好ましい。したがって、好適な装置は、例えば、撹拌タンク又はドラフトチューブ結晶器である。結晶化装置が撹拌タンクである場合、任意の撹拌器を使用することができる。撹拌装置によって結晶器に入力される比出力は、好ましくは０．２～０．５Ｗ／ｋｇの範囲、より好ましくは０．２～０．３５Ｗ／ｋｇの範囲である。好ましくは、局所的なエネルギー散逸に関する高い勾配のない、かなり均一な電力入力が得られるタイプの撹拌器が使用される。

【００２１】

ＤＣＤＰＳＯを結晶化させるためには、結晶核を提供することが好ましい。結晶核を提供するためには、液体混合物に添加される乾燥結晶を使用するか、又は粒子状ＤＣＤＰＳＯを含む懸濁液を結晶核として添加することが可能である。乾燥結晶を使用するが、結晶が大きすぎる場合は、結晶を、結晶核として使用することができるより小さな粒子に粉砕することが可能である。さらに、液体混合物に超音波を適用することにより、必要な結晶核を提供することも可能である。好ましくは、結晶核は、初期化ステップでその場で生成される。初期化ステップは、好ましくは、ステップ（ｉ）で減圧を設定する前に、以下のステップを含む：

－　液体混合物の沸点が８０～９５℃の範囲であるように、気密性密閉容器中の圧力を低下させるステップと
－　固体の初期形成が起こるまで溶媒を蒸発させるステップと
－　容器中の圧力を上げ、前記容器中の液体混合物を８５～１００℃の範囲の温度に加熱するステップと。

【００２２】

液体混合物の沸点が８０～９５℃の範囲、より好ましくは８３～９２℃の範囲であるように容器中の圧力を低下させることにより、次の溶媒の蒸発は、飽和溶液及びＤＣＤＰＳＯの沈殿をもたらす。次の圧力の上昇、及び気密性密閉容器中の液体混合物を８５～１００℃の範囲の温度に加熱することにより、固形化したＤＣＤＰＳＯが再び部分的に溶解し始める。これは、結晶核の数が減少し、より大きなサイズの結晶を少量製造することを可能にするという効果がある。製造された結晶核の完全な溶解を避けるために、事前に設定した上記の範囲の温度に達した直後に、特に減圧による冷却を開始することができる。しかしながら、事前に設定した温度で例えば０．５～１．５時間の滞留時間の後に冷却を開始させることも可能である。

【００２３】

初期化ステップで結晶核を生成するために、固体の初期形成が発生するまで溶媒を蒸発させることのみが可能である。また、冷却により蒸発した溶媒をすべて凝縮させ、凝縮した溶媒を気密性密閉容器に戻すことも可能である。後者は、気密性密閉容器中の液体が冷却され、固体が形成するという効果を有する。蒸発して凝縮した溶媒の一部だけを気密性容器に戻す、両方のアプローチの混合も可能である。

【００２４】

冷却、及びしたがってＤＣＤＰＳＯの結晶化をバッチ式で行う場合、ステップ（ｉ）の減圧中にステップ（ｉｉ）～（ｉｖ）を行うことが好ましい。したがって、気密性密閉容器中の温度が０～４５℃の範囲、好ましくは１０～３５℃の範囲、特に２０～３０℃の範囲

の所定の値に達するまで、ステップ（ｉ）において圧力を継続的に低下させることが特に好ましい。これらの所定の温度では、気密性密閉容器中の圧力は、典型的に２０～３５０ミリバール（ａｂｓ）の範囲、より好ましくは２０～２００ミリバール（ａｂｓ）の範囲、特に２０～１００ミリバール（ａｂｓ）の範囲である。所定の温度値に達した後、減圧を停止し、その後、常圧に達するまで、気密性密閉容器を通気する。気密性密閉容器における温度プロファイルは、好ましくは、液体混合物が一定の過飽和状態になるように選択される。これらの条件は、液相中のＤＣＤＰＳＯのそれぞれの濃度での飽和温度未満の温度を維持しながら、冷却プロファイルを適用することによって達成することができる。具体的には、相平衡、結晶核の質量、及び結晶核の初期サイズに基づいて、適用される冷却プロファイルを選択する。さらに、冷却プロファイルを適用するために、一定の成長率を仮定する。冷却プロファイルを適用するためのデータを決定するために、例えば、濁度プローブ、屈折率プローブ又はＡＴＲ－ＦＴＩＲ－プローブを使用することができる。温度プロファイル及び／又は圧力プロファイルは、例えば、段階的、線形、又は漸進的であり得る。

【００２５】

ＤＣＤＰＳＯの溶解度を下げ、したがって固形化したＤＣＤＰＳＯの収率を上げるためには、飽和点を変える必要がある。一定の温度で溶媒の量を連続的に減少させることにより、例えば溶媒を蒸発させることにより、又は一定の濃度で液体混合物を冷却することにより、これは可能となる。溶媒の量を減少させると、一定の臨界濃度に達したときに非常に粘稠な懸濁液が得られるので、蒸発によって溶媒の量を減少した後に温度を下げることにより、固形化したＤＣＤＰＳＯの収率を部分的に高めることが好ましい。液体混合物中のＤＣＤＰＳＯの溶解度を低下させ、結晶化を改善するために、少なくとも１つのドラウニングアウト剤（drowning-out agent）、例えば水、アルコール、及び／又は酸、特にカルボン酸のような少なくとも１つのプロトン性溶媒、又は直鎖及び／又は環状アルカンのような少なくとも１つの高非極性溶媒をさらに添加することが可能である。ワークアップの容易さに関して、水、メタノール、エタノール、酢酸及び／又はギ酸、特に水及び／又はメタノールが好ましいドラウニングアウト剤である。

【００２６】

常圧に達した後、冷却により気密性密閉容器中に形成された溶媒中に粒子状４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドを含む懸濁液（以下、「懸濁液」とも称する）を取り出し、固液分離（ｂ）に供給する。

【００２７】

冷却、及びしたがってＤＣＤＰＳＯの結晶化を連続的に行う場合、冷却及び結晶化を少なくとも２つのステップ、特に２つ～３つのステップで段階的に行うことが好ましい。冷却及び結晶化を２つのステップで行う場合、第１のステップでは、好ましくは、液体混合物を４０～９０℃の範囲の温度に冷却し、第２のステップでは、好ましくは、－１０～５０℃の範囲の温度に冷却する。冷却を２つを超えるステップで行う場合、好ましくは、第１のステップを４０～９０℃の範囲の温度で行い、最後のステップを－１０～３０℃の範囲の温度で行う。さらなるステップは、ステップごとに温度を下げながら、これらの範囲の間の温度で行われる。冷却及び結晶化を３つのステップで行う場合、例えば第２のステップを１０～５０℃の範囲の温度で行う。

【００２８】

バッチ式プロセスでは、連続運転プロセスの温度は、冷却される表面、例えば冷却ジャケット、冷却コイル、又はいわゆる「パワーバッフル」のような冷却バッフルを有する冷却及び結晶化のための装置を使用して設定することができる。冷却及び結晶化のための少なくとも２つのステップを確立するために、各ステップには冷却及び結晶化のための少なくとも１つの装置を使用する。ＤＣＤＰＳＯの沈殿を避けるために、連続プロセスにおいても、冷却及び結晶化のための装置中の圧力を下げることによって温度を下げることが好ましく、ここで、冷却及び結晶化のための装置は好ましくは気密性密閉容器である。冷却及び結晶化のための好適な装置は、例えば、撹拌タンク式結晶器、ドラフトチューブ式結晶

器、水平式結晶器、強制循環式結晶器又はオスロ式結晶器である。必要な温度を達成するために設定される圧力は、液体混合物の蒸気圧に対応する。減圧により、低沸点のボイラー（蒸留物）、特に溶媒が蒸発する。蒸発した低沸点のボイラーは冷却されて凝縮し、凝縮した低沸点のボイラーは、温度が設定された冷却及び結晶化のためのそれぞれの装置に戻される。

【００２９】

冷却及び結晶化を連続的に行う場合、懸濁液の流れは、冷却及び結晶化のための装置から連続的に取り出される。その後、懸濁液は、固液分離（ｂ）に供給される。冷却及び結晶化のための装置中の液体レベルを所定の範囲内に維持するために、ＤＣＤＰＳＯ及び溶媒を含む新鮮な液体混合物を、装置から取り出された懸濁液の量に対応する又は本質的に対応する量で装置に供給することができる。新鮮な液体混合物は、冷却及び結晶化のための装置中の最小液体レベルに到達するたびに、連続的又はバッチ式で添加することができる。

【００３０】

バッチ式で又は連続的に行われることにかかわらず、結晶化の最後のステップにおいて懸濁液中の固形分が、懸濁液の質量に基づいて、５～５０質量％の範囲、より好ましくは５～４０質量％の範囲、特に２０～４０質量％の範囲になるまで、好ましくは結晶化を継続する。

【００３１】

冷却及び結晶化を連続的に又はバッチ式で行うことができるが、冷却及び結晶化をバッチ式で行うこと、特に冷却及び結晶化のための装置の冷却された表面に結晶化したＤＣＤＰＳＯの沈殿を避けるためにステップ（ｉ）～（ｉｖ）を含む上述プロセスに従って圧力を低下させることにより液体混合物を冷却することが好ましい。バッチ式の冷却及び結晶化により、操作ウィンドウ（operating window）及び結晶化条件に関して高い柔軟性が得られ、プロセス条件の変動に対してより堅牢である。

【００３２】

冷却及び結晶化を連続的に行うか、又はバッチ式で行うかにかかわらず、固液分離（ｂ）を、連続的に又はバッチ式で、好ましくは連続的に行うことができる。

【００３３】

冷却及び結晶化をバッチ式で行い、固液分離を連続的に行う場合は、冷却及び結晶化に使用される装置から取り出された懸濁液が充填された少なくとも１つのバッファ容器を使用する。懸濁液を提供するために、連続流が少なくとも１つのバッファ容器から取り出され、固液分離装置に供給される。少なくとも１つのバッファ容器の容量は、好ましくは、冷却及び結晶化のための装置の内容物がバッファ容器に供給される２つの充填サイクルの間に、各バッファ容器が完全に空にならないようにする。複数のバッファ容器を使用する場合、別のバッファ容器の内容物を取り出して固液分離装置に供給されている間に、１つのバッファ容器を充填することが可能である。この場合、少なくとも２つのバッファ容器は並列に接続される。バッファ容器の並列接続は、１つのバッファ容器が満たされた後に、さらに別のバッファ容器に懸濁液を充填することを可能にする。少なくとも２つのバッファ容器を使用することの利点は、バッファ容器の容量が１つのバッファ容器のみの場合よりも小さい場合があることである。このより小さな容量は、懸濁液をより効率的に混合して、結晶化したＤＣＤＰＳＯの沈降を避けることを可能にする。懸濁液を安定に維持し、バッファ容器中の固体ＤＣＤＰＳＯの沈降を避けるために、バッファ容器に懸濁液をかき混ぜるための装置、例えば撹拌機を提供し、バッファ容器中の懸濁液をかき混ぜることが可能である。かき混ぜは、好ましくは、撹拌によるエネルギー入力が、結晶を懸濁させるのに十分な高さでありながら、結晶の破損を防ぐことができる最小レベルに維持されるように行われる。この目的のために、エネルギー入力は、好ましくは０．２～０．５Ｗ／ｋｇの範囲、特に０．２５～０．４Ｗ／ｋｇの範囲である。

【００３４】

冷却及び結晶化と固液分離をバッチ式で行う場合、固液分離装置が冷却及び結晶化のため

の容器の全内容物を取り込むのに十分な大きさであれば、冷却及び結晶化のための容器の内容物を固液分離装置に直接供給することができる。この場合、バッファ容器を省略することが可能である。また、冷却及び結晶化と固液分離を連続的に行う場合は、バッファ容器を省略することも可能である。この場合も、懸濁液を固液分離装置に直接供給する。固液分離装置が小さすぎて、冷却及び結晶化のための容器の全内容物を取り込むことができない場合は、バッチ式実行の場合でも、結晶化装置を空にして新しいバッチを開始できるように、少なくとも１つのさらなるバッファ容器が必要である。

【００３５】

冷却及び結晶化を連続的に行い、固液分離をバッチ式で行う場合は、冷却及び結晶化装置から取り出した懸濁液をバッファ容器に供給し、固液分離のための各バッチをバッファ容器から取り出して固液分離装置に供給する。

【００３６】

固液分離は、例えば、濾過、遠心分離又は沈降を含む。好ましくは、固液分離は濾過である。固液分離では、固体ＤＣＤＰＳＯから液体母液を除去し、残留水分含有ＤＣＤＰＳＯ（以下、「湿ったＤＣＤＰＳＯ」とも称する）が得られる。固液分離が濾過である場合、湿ったＤＣＤＰＳＯは「濾過ケーキ」と呼ばれる。

【００３７】

連続的に行うか、又はバッチ式で行うかにかかわらず、固液分離は、好ましくは室温又は室温未満の温度、好ましくは室温で行われる。例えば、ポンプを使用することにより、又は高圧の不活性ガス、例えば窒素を使用することにより、高圧で懸濁液を固液分離装置に供給することは可能である。固液分離が濾過であり、懸濁液を高圧で濾過装置に供給する場合は、濾過プロセスに必要な差圧は、濾過装置の濾過物側に常圧を設定することによって実現される。懸濁液を常圧で濾過装置に供給する場合は、濾過装置の濾液側に減圧を設定して、必要な差圧を実現する。さらに、濾過装置の供給側に常圧を超える圧力、及び濾過物側に常圧未満の圧力を設定することが可能であり、又は濾過装置のフィルターの両側に常圧未満の圧力を設定することも可能であり、この場合も濾過物側の圧力が供給側よりも低くなければならない。さらに、濾過プロセスにおいてフィルター上の液体層の静圧を使用することのみにより濾過を行うことも可能である。好ましくは、供給側と濾過物側との圧力差、従って濾過装置における差圧は、１００～６０００ミリバール（ａｂｓ）の範囲、より好ましくは３００～２０００ミリバール（ａｂｓ）の範囲、特に４００～１５００ミリバール（ａｂｓ）の範囲であり、ここで、差圧は固液分離（ｂ）で使用されるフィルターにも依存する。

【００３８】

固液分離（ｂ）を行うために、当業者に知られている任意の固液分離装置を使用することができる。好適な固液分離装置としては、例えば、撹拌式圧力ヌッチェ、回転式圧力フィルター、ドラムフィルター、ベルトフィルター又は遠心分離機が挙げられる。固液分離装置に使用されるフィルターの細孔径は、好ましくは１～１０００μｍの範囲、より好ましくは１０～５００μｍの範囲、特に２０～２００μｍの範囲である。

【００３９】

特に好ましくは、冷却及び結晶化をバッチ式で行い、固液分離を連続的に行う。

【００４０】

本発明によれば、固液分離装置、好ましくは濾過装置から取りだされ、したがって４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドで枯渇した母液は、工程（ｃ）で濃縮される。好ましくは、母液の濃縮は、蒸留又は蒸発、好ましくは蒸発によって行われる。

【００４１】

母液を濃縮するための蒸留又は蒸発は、常圧又は減圧で、好ましくは２０～８００ミリバール（ａｂｓ）の範囲、より好ましくは５０～５００ミリバール（ａｂｓ）の範囲、特に１００～３５０ミリバール（ａｂｓ）の範囲の圧力で行うことができる。

【００４２】

蒸発プロセス中で、低沸点のボイラー、特に溶媒が蒸発し、取り出される。高沸点のボイ

ラーであるＤＣＤＰＳＯは母液中に残り、したがってＤＣＤＰＳＯの濃度が増大する。蒸発において母液が減少した量は、母液中のＤＣＤＰＳＯの量、及び濃縮された母液中の所望の濃度に依存する。母液を減らすことができる最小量は、母液中のＤＣＤＰＳＯの量よりも大きいことが望ましい。さらに、蒸発させる低沸点のボイラーの最小量は、濃縮された母液中のＤＣＤＰＳＯの濃度が上昇するような量であることが望ましい。したがって、母液中のＤＣＤＰＳＯの濃度に応じて、好ましくは、母液の量が、蒸発装置に供給される母液の量の４～８０質量％、より好ましくは４～４０質量％、特に４～２０質量％に低下するまで、蒸発プロセスが継続される。好適な蒸発装置としては、例えば、容器、好ましくは撹拌容器、回転式蒸発器、薄膜蒸発器及び流下膜式蒸発器が挙げられる。特に好ましい蒸発装置は、流下膜式蒸発器である。

【００４３】

蒸発プロセスに加えて、母液を濃縮するために蒸留プロセスを行うことも可能である。蒸留プロセスでは、溶媒を含む低沸点のボイラーを頂部ストリームとして除去する。濃縮された母液は、通常、底部ストリームとして蒸留プロセスから取り出される。蒸留プロセスは、例えば、蒸留塔で行われる。好適な蒸留塔は、例えばプレート塔又は充填塔である。充填塔を使用する場合は、充填床又は構造化された充填物のいずれかを使用することができる。このような蒸留塔を運転するための好適な圧力は、例えば２０ミリバール（ａｂｓ）～８００ミリバール（ａｂｓ）、好ましくは５０～５００ミリバール（ａｂｓ）、特に１００～３５０ミリバール（ａｂｓ）の範囲である。蒸留塔の底部温度及び頂部温度は圧力に依存し、底部温度は、好ましくは４０～１１０℃の範囲、より好ましくは５５～１００℃の範囲、特に５５～８０℃の範囲であり、頂部温度は、好ましくは３０～１００℃の範囲、より好ましくは４５～９０℃の範囲、特に４５～８０℃の範囲である。

【００４４】

蒸発又は蒸留は、好ましくは、母液中のＤＣＤＰＳＯの濃度が、濃縮された母液の総量に基づいて、６～６０質量％の範囲、より好ましくは１０～５０質量％の範囲、特に１５～４０質量％の範囲になるまで続ける。

【００４５】

濃縮された母液の少なくとも一部は、冷却（ａ）にリサイクルされる。高沸点の副産物及び汚染物質の過剰な蓄積を避けるためには、濃縮された母液の一部を冷却（ａ）にリサイクルし、残りの濃縮された母液をプロセスから取り出すことが好ましい。冷却（ａ）にリサイクルされる濃縮された母液の量は、それぞれ濃縮された母液の総量に基づいて、好ましくは１０～９５質量％の範囲、より好ましくは４０～９０質量％の範囲、特に６５～９０質量％の範囲である。

【００４６】

冷却（ａ）をバッチ式で行う場合、好ましくは、１つのバッチから得られる濃縮された母液は、次のバッチにリサイクルされる。

【００４７】

リサイクルされる濃縮された母液は、好ましくは新鮮な液体混合物と混合され、冷却（ａ）に供給される。新鮮な液体混合物と濃縮された母液の比は、好ましくは６０：１～６：１の範囲、より好ましくは１５：１～７：１の範囲、特に１０：１～７：１の範囲である。

【００４８】

リサイクルされる濃縮された母液と新鮮な液体混合物との混合は、冷却及び結晶化が行われる装置に供給する前に、リサイクルされる濃縮された母液と新鮮な液体混合物との混合物がこの装置に供給されるように行うことができる。あるいは、リサイクルされる濃縮された母液及び新鮮な液体混合物を別々に、冷却及び結晶化を行う装置に供給し、この装置中で混合する。

【００４９】

本発明の方法の生成物は、残留水分含有の固体４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシド（以下、「湿ったＤＣＤＰＳＯ」とも称する）である。固液分離が濾過である場合、生

成物は濾過装置のフィルター上に堆積する。ＤＣＤＰＳＯは、例えば、殺虫剤として使用することができる。より典型的には、例えば医薬品又はポリマーの分野で、他の化合物を製造するための前駆体として使用される。一般的には、ＤＣＤＰＳＯは、次の酸化工程で４，４’－ジクロロジフェニルスルホンを製造するために使用される。ＤＣＤＰＳＯを酸化工程に供給するなど、さらに使用する前に、例えば精製工程でＤＣＤＰＳＯをさらに処理することが可能である。ＤＣＤＰＳＯの精製のために、例えば、結晶化及び濾過を繰り返すことが可能である。この目的のために、濾過の後、ＤＣＤＰＳＯを新鮮な溶媒と混合し、ＤＣＤＰＳＯが溶媒に溶解してＤＣＤＰＳＯと溶媒の液体混合物が得られる温度まで加熱する。その後、この液体混合物を冷却して、ＤＣＤＰＳＯを再び結晶化させる。ＤＣＤＰＳＯを溶解すること、冷却及び結晶化（ａ）を繰り返すこと、濾過（ｂ）、母液を濃縮すること（ｃ）、及び母液の少なくとも一部をリサイクルすること（ｄ）の利点は、結晶化したＤＣＤＰＳＯに含まれる不純物を除去することができ、したがって、生成物のより高い純度を達成することができることである。プロセスを繰り返す以外に、精製工程は、好適な洗浄液を用いた洗浄工程を含んでもよい。好適な洗浄液は、例えば、ＤＣＤＰＳＯと溶媒の液体混合物を製造するために使用される溶媒である。

【００５０】

ＤＣＤＰＳＯを含む液体混合物は、ＤＣＤＰＳＯ及び溶媒を含む液体混合物が製造されるＤＣＤＰＳＯを製造するための任意のプロセスに由来することができる。

【００５１】

液体混合物は、例えば、以下の工程：

（Ａ）チオニルクロリド、クロロベンゼン及び塩化アルミニウムを、１：（６～９）：（１～１．５）のチオニルクロリド：クロロベンゼン：塩化アルミニウムのモル比で、０～２０℃未満の範囲の温度で反応させ、中間反応生成物及び塩化水素を生成する工程と

（Ｂ）塩酸水溶液及び中間反応生成物を７０～１１０℃の範囲の温度で混合して、ＤＣＤＰＳＯを含む粗反応生成物を得る工程と、

（Ｃ）粗反応生成物を、ＤＣＤＰＳＯを含む有機相及び水相に分離する工程と、

（Ｄ）有機相を抽出液で洗浄する工程と

を含むＤＣＤＰＳＯの製造プロセスで得ることができる。

【００５２】

ＤＣＤＰＳＯを得るために、反応（Ａ）において、チオニルクロリド、クロロベンゼン及び塩化アルミニウムは、１：（６～９）：（１～１．５）のチオニルクロリド：クロロベンゼン：塩化アルミニウムのモル比で、好ましくは１：（６～８）：（１～１．２）のチオニルクロリド：クロロベンゼン：塩化アルミニウムのモル比で、特に１：（６～７）：（１～１．１）のチオニルクロリド：クロロベンゼン：塩化アルミニウムのモル比で、反応器に供給される。

【００５３】

反応器は、反応器に供給された成分の混合及び反応を可能にする任意の反応器であり得る。好適な反応器は、例えば、撹拌タンク反応器又はジェットループ型反応器である。撹拌タンク反応器を使用する場合、撹拌器は好ましくは軸方向に輸送する撹拌器、例えば、斜めのブレード撹拌器である。反応は、連続的に又はバッチ式で行うことができる。好ましくは、反応はバッチ式で行われる。

【００５４】

チオニルクロリド、クロロベンゼン及び塩化アルミニウムは、同時に又は連続的に添加することができる。反応を行いやすくするために、特にバッチ式反応の場合、好ましくは、最初に塩化アルミニウム及びクロロベンゼンを反応器に供給し、次にチオニルクロリドを塩化アルミニウム及びクロロベンゼンに添加する。この場合、塩化アルミニウム及びクロロベンゼンは、同時に又は次々に添加することができる。しかしながら、いずれの場合も、塩化アルミニウム及びクロロベンゼンを混合した後にチオニルクロリドを添加することが好ましい。特に好ましくは、最初に塩化アルミニウム及びクロロベンゼンを反応器に供給し、チオニルクロリドを塩化アルミニウム及びクロロベンゼンに添加する。反応中に、

典型的にガス状の塩化水素（ＨＣｌ）が生成され、これは少なくとも部分的に反応器から取り出される。チオニルクロリドを添加するための体積流量は、典型的に、熱放散及び反応器から取り出されるガスの流量に依存する。

【００５５】

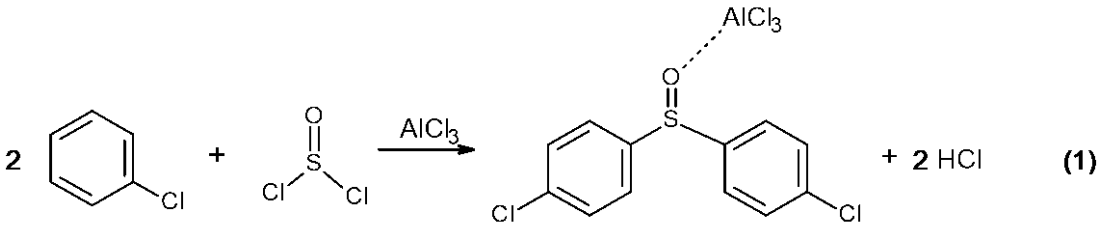
反応器に過剰に添加され、したがって化学反応中で部分的にしか変換されないクロロベンゼンは、反応生成物の溶媒としても機能する。

【００５６】

チオニルクロリド及びクロロベンゼンは、塩化アルミニウムの存在下で反応し、それによって中間反応生成物及び塩化水素を生成する。中間反応生成物は、４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシド－ＡｌＣｌ３付加物を含む。一般的には、塩化アルミニウムは触媒として機能することができる。化学反応は、以下の化学反応式（１）によって模式的に表すことができる。

【００５７】

【化１】



【００５８】

反応（Ａ）は、０～２０℃未満の範囲の温度、好ましくは３～１５℃の範囲、特に５～１２℃の範囲の温度で行われる。

【００５９】

これにより、反応は一定の温度又はほぼ一定の温度で行うことができる。また、例えば、反応時間又は反応器にわたる温度プロファイルを用いて、上記の範囲内で変化された温度で反応を行うことも可能である。

【００６０】

反応時間は一般的に、使用する反応物の量に依存し、反応物の量が増えるに伴って増加する。塩化アルミニウムとクロロベンゼンの混合物へのチオニルクロリドの添加が完了した後、反応は、好ましくは１０～１２０分間、より好ましくはチオニルクロリドの総量を反応器に供給した後に２０～５０分間継続される。

【００６１】

反応が連続的に行われるか、又はバッチ式で行われるかにかかわらず、チオニルクロリドの流量は、反応によって生成する熱を好適な冷却装置によって反応器から放散し、反応器の温度を所定の範囲内に維持することができるように選択される。

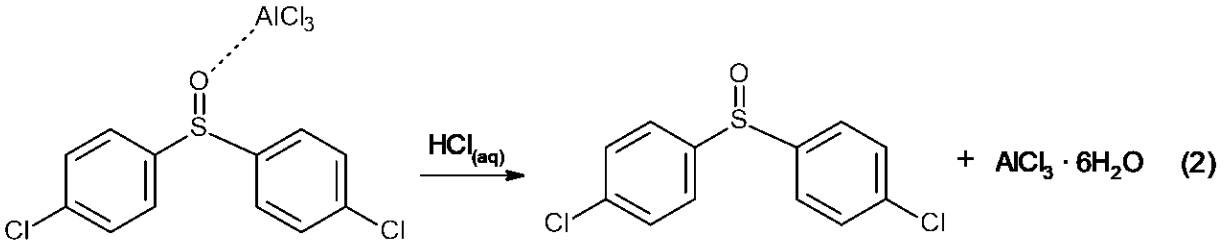
【００６２】

反応で生成される塩化水素（ＨＣｌ）は、典型的に、ガス状であり、少なくとも部分的に反応器から取り出される。それはガス状で他の用途に使用することもできるが、好ましくは、反応から取り出された塩化水素を水と混合して塩酸水溶液を製造する。

【００６３】

反応後、中間反応生成物は塩酸水溶液と混合される。エネルギー効率、生産効率及び持続可能性の観点から、特に好ましくは、反応（Ａ）から取り出された塩化水素から塩酸水溶液を製造する。中間反応生成物と塩酸水溶液を混合することにより、中間反応生成物の加水分解を行うことができる。ＤＣＤＰＳＯを含む粗反応生成物が得られる。また、粗反応生成物は、典型的に、一般にＡｌＣｌ３・６Ｈ２Ｏとしての水和形態である塩化アルミニウムを含むこともできる。加水分解は、反応式（２）によって模式的に表すことができる。

【００６４】
【化２】



【００６５】
加水分解を行う温度は、７０～１１０℃の範囲、好ましくは８０～１００℃の範囲、特に８０～９０℃の範囲である。加水分解のための全ての成分を添加した後の加水分解の反応時間は、好ましくは３０～１２０分間の範囲、より好ましくは３０～６０分間の範囲、特に３０～４５分間の範囲である。この反応時間は一般に、中間反応生成物を加水分解してＤＣＤＰＳＯを得るのに十分である。加水分解を促進し、できるだけ早く完了させるために、混合物をかき混ぜることができ、好ましくは混合物を撹拌する。加水分解の終了後、混合物は、ＡｌＣｌ３を含む水相、及び過剰なクロロベンゼンに溶解したＤＣＤＰＳＯを含む有機相に分離する。混合物を撹拌する場合、撹拌を止めて混合物が分離されることが可能である。

【００６６】
塩酸水溶液は、任意の濃度を有してもよい。ただし、３質量％超の塩酸の濃度は、塩化アルミニウムの溶解性を向上する。好ましくは、加水分解に使用される塩酸水溶液は、３～１２質量％の範囲、より好ましくは６～１２質量％の範囲、特に好ましくは１０～１２質量％の範囲の濃度を有する。上記及び下記の質量％でのすべての塩酸の濃度は、塩酸水溶液中の塩化水素と水の質量合計に基づくものである。高い濃度、特に１０～１２質量％の範囲の濃度の利点は、水相の密度が増大し、したがって水相が下層相を形成するのに対し、上層相はＤＣＤＰＳＯを含む有機相（以下「有機相」とも称する）であることである。これにより、水相を容易に排出して有機相を得ることができる。さらに、濃度が高いほど、塩化アルミニウムを除去するための水の量を少なくすることができる。さらに、塩酸水溶液の濃度が高いほど、相分離が早くなる。

【００６７】
（Ｂ）で使用される塩酸水溶液の量は、好ましくは、塩化アルミニウムが沈殿せず、さらに２つの液相が形成され、下層相が水相であり、有機相が上層相となるような量である。これを達成するために、反応混合物に添加される塩酸水溶液の量は、好ましくは、加水分解後に水相の有機相に対する質量比が０．６～１．５ｋｇ／ｋｇの範囲、より好ましくは０．７～１．０ｋｇ／ｋｇの範囲、特に０．８～１．０ｋｇ／ｋｇの範囲であるような量である。塩酸水溶液の量が少ないと、塩化アルミニウムが沈殿することがある。特に、塩酸水溶液の濃度が高い場合には、沈殿を避けるために多量の塩酸水溶液が必要となる。したがって、好ましくは、塩酸水溶液の濃度は１２質量％未満に維持される。

【００６８】
チオニルクロリド、クロロベンゼン及び塩化アルミニウムの反応、塩酸水溶液との混合、及びしたがって加水分解は、同じ反応器で、又は異なる反応器で行うことができる。好ましくは、第１の反応器で反応を行い、第２の反応器で加水分解を行う。第１の反応器及び第２の反応器を使用する場合、第１の反応器は上述した反応器に対応する。また、第２の反応器も、バッチ式の反応を行い、反応器中の成分をかき混ぜ、好ましくは攪拌することができる任意の反応器であり得る。したがって、好ましくは、第２の反応器も撹拌タンク反応器である。

【００６９】
反応及び加水分解を同じ反応器で行う場合は、１つの反応器を使用するか、又は好ましく

は使用される第１及び第２の反応器を、反応器内の温度を調整するために温度を設定できるように設計する。この目的のために、例えば、加熱媒体又は冷却媒体が流れるパイプを反応器の内部に設けることが可能である。反応器のメンテナンスのしやすさ及び／又は加熱の均一性の観点から、好ましくは、反応器は、加熱媒体又は冷却媒体が流れる二重ジャケットを備える。反応器内のパイプ又は二重ジャケット以外に、反応器（単数又は複数）の加熱及び／又は冷却は、当業者に知られている各方法で行うことができる。

【００７０】

反応及び加水分解を異なる反応器で行う場合、反応が完了した後、中間反応生成物を第１の反応器から第２の反応器に輸送する前に、中間反応生成物を溶媒中の中間反応生成物の溶解点（solubility point）を超える温度に加熱することが特に好ましい。第２の反応器に輸送及び供給する前に中間反応生成物を加熱することにより、中間反応生成物が溶解し、固体成分を含まない液体が輸送される。これにより、第１の反応器の汚れが回避されるという利点がある。

【００７１】

溶解点は、中間反応生成物が溶媒に完全に溶解する反応混合物の温度を表す。この温度は、溶媒中の中間反応生成物の濃度に依存する。有機相中のＤＣＤＰＳＯの濃度が低いほど、中間反応生成物が溶媒に完全に溶解する温度は低くなる。

【００７２】

反応及び加水分解を同じ反応器で行う場合、反応が完了した後、中間反応生成物を加水分解の温度に加熱した後、塩酸水溶液を反応器に供給する。塩酸水溶液の流量は、好ましくは、反応器を調節することにより、加水分解の温度を加水分解のための特定の範囲に保持することができるように設定される。反応及び加水分解を異なる反応器で行う場合は、最初に第２の反応器に塩酸水溶液を供給し、塩酸水溶液に中間反応生成物を添加することが好ましい。この場合、中間反応生成物を第２の反応器に添加する流量は、第２の反応器を調節することにより、第２の反応器の温度が加水分解のための特定の温度範囲内に保持されるように設定される。

【００７３】

塩酸水溶液及び塩化アルミニウムの残存物を有機相から除去するために、（Ｃ）で得られた有機相を分離し、抽出液で洗浄する。

【００７４】

加水分解後の相分離は、加水分解を行った反応器で、又は別の相分離のための容器で行うことができる。複雑さが少ないという観点から、好ましくは、相分離は加水分解が行われた反応器で行われる。相分離が完了した後、水相及び有機相は、相分離が行われた容器、好ましくは加水分解が行われた反応器から別々に取り出される。塩化アルミニウムを除去するために高濃度の塩酸水溶液、特に水相の密度が高まり、したがって水相が下層相を形成するように１０～１２質量％の範囲の濃度を有する塩酸水溶液を使用することは、水相の排出を容易にするために、有機相の洗浄を加水分解と同じ装置で行うことができるという利点もある。

【００７５】

分離後、有機相を洗浄工程（Ｄ）に供給して残留の塩化アルミニウム及び塩酸を除去する。有機相の洗浄に使用される抽出液は、好ましくは水である。

【００７６】

洗浄は、好ましくは個別の洗浄容器で行われる。しかしながら、加水分解が行われた反応器から水相のみを除去し、加水分解が行われた反応器で洗浄工程を行うことも可能である。洗浄を個別の洗浄容器で行う場合、有機相を洗浄することができる任意の容器を使用することができる。洗浄容器は、通常、有機相と抽出液を密接に混合する手段を備えている。好ましくは、洗浄容器は、有機相及び抽出液が供給され、次に混合される攪拌タンクである。

【００７７】

相分離を相分離のための容器で行う場合、洗浄は、洗浄容器又は相分離のための容器のい

ずれかで行うことができる。相分離及び洗浄を同じ容器で行う場合、有機相から分離された水相を排出した後に、有機相と抽出液を混合する手段を提供する必要がある。

【００７８】

洗浄は、好ましくは７０～１１０℃の範囲、より好ましくは８０～１００℃の範囲、特に８０～９０℃の範囲の温度で行われる。特に好ましくは、洗浄は加水分解と同じ温度で行われる。

【００７９】

一般的には、好ましくは水である抽出液の量は、有機相から塩化アルミニウムのすべて又は本質的にすべてを除去するのに十分である。廃棄物管理の観点からは、通常、可能な限り少ない抽出液を使用することが好ましい。洗浄に使用される水の量は、好ましくは、水相の有機相に対する質量比が０．３～１．２ｋｇ／ｋｇの範囲、より好ましくは０．４～０．９ｋｇ／ｋｇの範囲、特に０．５～０．８ｋｇ／ｋｇの範囲が得られるように選択される。持続可能性及び大量の廃水流の回避の観点から、洗浄工程に使用する水の量をできる限り少なくすることが好ましい。洗浄工程からの水相全体を使用して、加水分解に必要な濃度の塩酸水溶液を生成することができるような量の水を使用することが特に好ましい。この目的のため、洗浄に使用した水を分離し、反応で得られた塩化水素と混合して塩酸水溶液を得る。塩化水素と水の混合は、例えば、ガス状の塩化水素及び水を供給する洗浄塔で行うことができる。このような洗浄塔を使用する場合、好ましくは塩化水素及び水は向流で供給される。洗浄塔に加えて、塩化水素を水に吸収させることができるすべてのさらなる容器を使用することができる。したがって、例えば、水を容器に供給し、水中に塩化水素を導入することが可能である。塩化水素を水中に導入するために、例えば、水中に浸かるパイプを使用することができる。塩化水素を水中に分散させるために、水に浸かるパイプの端部に、塩化水素が水中に流れ込む小さな穴を有する浸漬ヘッドを設けることが可能である。あるいは、塩化水素を水中に分散させるために、フリットを使用することもできる。

【００８０】

所定の洗浄時間の後、混合を停止して、混合物を水相及び有機相に分離させる。水相及び有機相は別々に洗浄容器から取り出される。有機相は、溶媒としての過剰なクロロベンゼンに溶解したＤＣＤＰＳＯを含む液体混合物を含む。所定の洗浄時間は、好ましくは、全体のプロセス時間を短くするためにできるだけ短くする。同時に、塩化アルミニウムの除去を可能にするために十分な時間が必要である。

【００８１】

本発明の方法は、そのような洗浄サイクルを１つ以上含んでもよい。通常、１つの洗浄サイクルで十分である。

【００８２】

上述した各方法工程は、装置の大きさ及び添加する化合物の量に応じて、１つの装置のみで、又は複数の装置で行うことができる。方法工程に複数の装置を使用する場合、装置は同時に、又は特にバッチ式で行うプロセスで異なる時間に運転することができる。これにより、例えば、１つの装置で方法工程を行うと同時に、同じ方法工程のための他の装置が整備され、例えば、洗浄されることが可能になる。さらに、すべての成分を添加した後、装置の内容物が一定時間残る方法工程、例えば反応又は加水分解では、１つの装置ですべての化合物を供給した後、第１の装置でのプロセスがまだ継続している間に、成分をさらなる装置に供給することが可能である。しかしながら、すべての装置に成分を同時に添加し、この装置で方法工程を同時に行うことも可能である。

【００８３】

本発明の例示的な実施態様は、図に示され、以下の説明でより詳細に説明される。

【００８４】

図において、ＤＣＤＰＳＯ及び溶媒を含む液体混合物からＤＣＤＰＳＯを得るための本発明の方法の実施態様は、図１に示されている。

【００８５】

ＤＣＤＰＳＯ及び溶媒を含む液体混合物１は結晶化工程３に供給される。結晶化工程３において、液体混合物は、溶媒中のＤＣＤＰＳＯの飽和点未満の温度まで冷却される。これにより、ＤＣＤＰＳＯが結晶化し始め、溶媒、結晶化していないＤＣＤＰＳＯ及び液体副産物を含有する液体中に固体ＤＣＤＰＳＯ結晶を含む懸濁液が形成される。この懸濁液を固液分離工程５に供給する。固液分離、例えば濾過により、固体ＤＣＤＰＳＯ結晶を液相から分離し、生成物としてのＤＣＤＰＳＯ結晶７及び母液を得る。

【００８６】

固液分離工程５は、任意の好適な装置、特に濾過装置、例えば撹拌式圧力ヌッチェ、回転式圧力フィルター、ドラムフィルター、ベルトフィルター又は遠心分離機で行うことができる。濾過装置中の差圧は、好ましくは１００～６０００ミリバールの範囲、より好ましくは３００～２０００ミリバールの範囲、特に４００～１５００ミリバールの範囲である。好ましくは、濾過は室温で行われる。濾過工程に必要な差圧に応じて、供給側に常圧を設定し、すなわち、濾過物側の圧力が常圧未満であるか、又は濾過物側に常圧を設定し、供給側に常圧を超える圧力を設定することができる。

【００８７】

固体ＤＣＤＰＳＯ７はプロセスから取り出され、母液は濃縮工程９に供給される。濃縮工程９では、溶媒が母液から除去され、ストリーム１１としてプロセスから取り出される。

【００８８】

溶媒で除去されなかった副産物及び不純物をプロセスから除去するために、濃縮された母液の一部がストリーム１３として取り出される。濃縮された母液の残り１５は、結晶化工程３にリサイクルされる。

【００８９】

濃縮工程９は、例えば蒸留又は蒸発である。蒸留又は蒸発では、低沸点のボイラーとしての溶媒が気体の形態で取り出され、高沸点のボイラーを含有する濃縮された母液が液体の形態で取り出される。母液を蒸発又は蒸留によって濃縮する場合、蒸留又は蒸発は、好ましくは２０～８００ミリバール（ａｂｓ）の範囲、より好ましくは５０～５００ミリバール（ａｂｓ）の範囲、特に１００～３５０ミリバール（ａｂｓ）の範囲の圧力で行われる。濃縮工程が蒸留によって行われる場合の底部温度、又は蒸発のための温度は、好ましくは４０～１１０℃の範囲、より好ましくは５５～１００℃の範囲であり、特に５５～８０℃の範囲である。

【００９０】

図２は、ＤＣＤＰＳＯを冷却及び結晶化するための容器を示す。

【００９１】

冷却及び結晶化装置の冷却された表面の汚れを避けるために、ＤＣＤＰＳＯの冷却及び結晶化を行うのに、図２に示すような気密性密閉容器１００を使用することが好ましい。冷却は、減圧、及び減圧による沸点の低下によって行われる。

【００９２】

ＤＣＤＰＳＯ及び溶媒を含む液体混合物は、供給ライン１０１を介して容器１００に供給される。容器１００中の液体の温度及び濃度を均一にするために、容器１００は、好ましくは、少なくとも１つの撹拌器１０３を含む撹拌タンクである。容器中の液体混合物を撹拌することにより、さらに結晶化したＤＣＤＰＳＯが、形成された分散液中に維持され、結晶化したＤＣＤＰＳＯの沈殿、及びしたがって汚れが回避される。

【００９３】

減圧によって液体混合物の沸点を低下させることにより容器１００中の液体混合物を冷却するために、真空ポンプ１０７に接続された排気ガスライン１０５が設けられている。好適な真空ポンプ１０７は、例えば、液体リングポンプ、真空スチームジェットポンプ又はスチームジェットエジェクタである。容器１００と真空ポンプ１０７との間に、凝縮器１０９が排気ガスライン１０５に収容されている。凝縮器１０９では、容器１００中の沸騰した液体混合物から蒸発した溶媒が冷却により凝縮される。その後、凝縮した溶媒は、ライン１１１を介して容器１００に戻される。さらに、結晶化から低沸点のボイラーを除去

するために、又は液体混合物中のＤＣＤＰＳＯの濃度を高めて結晶化を促進し、したがって結晶化によって得られる固体ＤＣＤＰＳＯの収率を高めるために、取り出しライン１１３を提供し、取り出しライン１１３を介して、凝縮した溶媒及び低沸点のボイラーが、存在する場合に、プロセスから取り出すことができる。

【００９４】

排出ライン１１５によって、結晶化したＤＣＤＰＳＯを含む懸濁液が容器１００から取り出される。排出ライン１１５は、濾過工程５に接続されて、懸濁液を濾過工程５に供給する。

【００９５】

冷却及び結晶化のための容器１００は、バッチ式で又は連続的に運転することができる。冷却及び結晶化のための容器１００がバッチ式で運転される場合、第１のステップでは、液体混合物が容器１００に供給される。所定の充填レベルに達した後、液体混合物の供給が停止される。次のステップでは、液体混合物の沸点が８０～９５℃の範囲であるような容器１００中の圧力に達するまで、真空ポンプ１０７を用いて、容器１００中の圧力を下げる。減圧により、液体混合物が沸騰し始め、溶媒及び低沸点のボイラーが蒸発する。溶媒中のＤＣＤＰＳＯの飽和点に達すると、容器内の圧力が上昇し、液体混合物が８５～１００℃の温度に加熱されてＤＣＤＰＳＯが部分的に溶解し、均一なサイズの結晶核が得られる。この加熱段階の後、容器１００中の圧力を再び下げる。この減圧により、液体混合物の沸点が下がり、溶媒が蒸発して、排気ガスライン１０５を介して容器１００から取り出される。凝縮器１０９では、蒸発した溶媒を冷却により凝縮させ、凝縮した溶媒を容器１００にリサイクルする。この溶媒のリサイクルにより、液体混合物が冷却され、ＤＣＤＰＳＯが結晶化される。減圧及び液体の蒸発による容器中の温度低下は、容器中の温度が１０～３０℃の範囲、好ましくは室温になるまで続けられる。

【００９６】

この温度に達した後、液体混合物を加熱することなく、常圧に達するまで容器中の圧力を上昇させる。したがって、容器１００で製造された懸濁液は、排出ライン１１５を介して容器１００から取り出される前に、好ましくは室温及び常圧を有する。

【００９７】

容器１００中の液体を冷却するためのこのプロセスにより、ＤＣＤＰＳＯが結晶化するような冷却された表面を提供する必要はない。したがって、結晶化の間に、壁に固体の堆積が形成されることはない。

【００９８】

容器１００が連続的に運転される場合、液体混合物が供給ライン１０１を介して容器１００に連続的に供給され、結晶化したＤＣＤＰＳＯ及び溶媒を含む懸濁液が排出ライン１１５を介して容器１００から連続的に取り出される。連続プロセスでは、好ましくは、直列に接続された少なくとも２つの容器１００が使用される。最初の容器１００では、容器中の圧力は、温度が６５～８５℃の範囲である値に一定に維持され、最後の容器では、圧力は、温度が０～４５℃の範囲であるように維持される。２つ超の容器を使用する場合、最初の容器と最後の容器の間の容器中の圧力は、最初の容器中の温度と最後の容器中の温度の間であり、すべての容器中の温度は最初の容器から最後の容器に向かって低下する。各容器１００では、排気ガスライン１０５を介して蒸発した溶媒を引き出し、凝縮器１０９で蒸発した溶媒を冷却して凝縮させ、凝縮した溶媒をライン１１１を介して容器１００に戻すことにより、温度を設定する。

【００９９】

連続運転のために凝縮器１０９へのガスの流れを一定に維持するために、容器１００と凝縮器１０９の間の排気ガスライン１０５、又は凝縮器１０９と容器１００の間のライン１１１に追加のポンプを配置することが好ましい。

【実施例】

【０１００】

最終の結晶化温度（母液の濃縮及びリサイクルなし）の４，４’－ジクロロジフェニルス

ルホキシド収率への影響
液体混合物の総量に基づいて２５質量％のＤＣＤＰＳＯを含む液体混合物を、１５Ｋ／ｈの冷却速度で表１による所望の温度まで冷却させ、これにより懸濁液を生成した。この懸濁液を濾過して、濾過ケーキを得た。濾過ケーキをモノクロロベンゼン（１００ｇ）で洗浄し、８０℃及び２０ミリバール（ａｂｓ）で一晩乾燥させ、これにより所望の生成物４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシド（４，４’－ＤＣＤＰＳＯ）を微細な白色結晶粉末として得た（一回目分離の収率）。
【０１０１】
母液を蒸留し、最初の量の２０質量％に濃縮した。濃縮した母液を２０℃に冷却し、これにより懸濁液を生成した。この懸濁液を濾過して濾過ケーキを得、この濾過ケーキをクロロベンゼン（１００ｇ）で洗浄し、８０℃及び２０ミリバール（ａｂｓ）で一晩乾燥させ、これにより所望の生成物４，４’－ＤＣＤＰＳＯを微細な白色結晶粉末として得た（二回目分離の収率）。
【０１０２】
【表１】

表１：結晶化温度の変化

実験	結晶化温度［℃］	一回目分離及び二回目分離の収率［％］	純４，４’－ＤＣＤＰＳＯ［質量％］
1	0	78.3 / n.d.	100 / -
2	20	77.9 / 5.5	100 / 92
3	30	77.9 / 7.7	100 / 95
4	40	74.5 / 11.5	99.5 / 96

【０１０３】
母液を濃縮及びリサイクルしない結晶化（比較例）
ＤＣＤＰＳＯを得るための反応で得られた２５．２質量％のＤＣＤＰＳＯ、７２．９質量％のモノクロロベンゼン、０．２質量％の４，４’－ジクロロジフェニルスルフィド及び１．７質量％の２，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドを含む液体混合物を蒸留に供した。約８８℃で飽和するまで液体混合物からモノクロロベンゼンを蒸留した（濁度プローブで監視、蒸留条件：２００ミリバール（ａｂｓ））。その後、温度が３０℃になるまで減圧することにより液体混合物を冷却した。冷却により、結晶化したＤＣＤＰＳＯを含む懸濁液を得、これを濾過プロセスに供して、結晶化したＤＣＤＰＳＯを含む濾過ケーキを得た。
【０１０４】
濾過し、モノクロロベンゼンで濾過ケーキを洗浄した後、結晶性固体を１００℃及び１００ミリバール（ａｂｓ）で乾燥させた。
【０１０５】
８３．２％の収率で４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドを得、純度は９８．８質量％であり、０．６質量％のモノクロロベンゼン、０．２質量％の４，４’－ジクロロジフェニルスルフィド及び０．４質量％の２，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドを含有した。
【０１０６】
母液を濃縮しリサイクルすることの結晶化プロセスへの影響（本発明の実施例）
ＤＣＤＰＳＯを得るための反応で得られた２６．７質量％のＤＣＤＰＳＯ、６６．３質量％のモノクロロベンゼン、０．５質量％の４，４’－ジクロロジフェニルスルフィド及び６．５質量％の２，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドを含む液体混合物を蒸留に供した。約８８℃で飽和するまで液体混合物からモノクロロベンゼンを蒸留した（濁度プロ

ーブで監視、蒸留条件：２００ミリバール（ａｂｓ））。その後、温度が３０℃になるまで減圧することにより液体混合物を冷却した。冷却により、結晶化したＤＣＤＰＳＯを含む懸濁液を得、これを濾過プロセスに供して、結晶化したＤＣＤＰＳＯを含む濾過ケーキを得た。

【０１０７】

濾過し、モノクロロベンゼンで濾過ケーキを洗浄した後、結晶性固体を１００℃及び１００ミリバール（ａｂｓ）で乾燥させた。母液と洗浄濾液との組み合わせを蒸留に供した。蒸留において、母液と洗浄濾液との組み合わせの量が２５質量％に減少するまで、モノクロロベンゼンを除去した。９０℃の底部温度及び２００ミリバール（ａｂｓ）で、蒸留を行った。

【０１０８】

得られた底部生成物の８０質量％を次のバッチの結晶化に移した。

【０１０９】

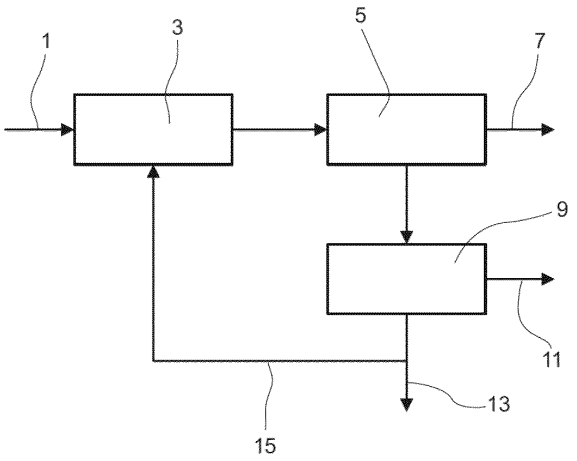
ループ結晶化の定常状態での４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドの収量は１２３２ｇであり、これは９１．３％に相当する。

【０１１０】

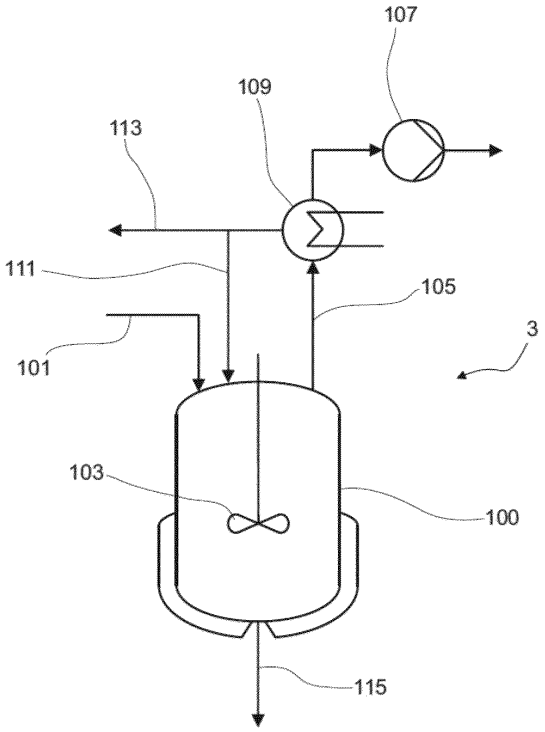
４，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドは、９８．９質量％の純度を有し、０．５質量％のモノクロロベンゼン、０．３質量％の４，４’－ジクロロジフェニルスルフィド及び０．３質量％の２，４’－ジクロロジフェニルスルホキシドを含有した。

【図面】

【図１】



【図２】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2020/052968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C315/06 C07C317/14
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NAOMICHI FURUKAWA ET AL: "Extremely facile ligand-exchange and disproportionation reactions of diaryl sulfoxides, selenoxides, and triarylphosphine oxides with organolithium and Grignard reagents", JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 56, no. 22, 1 October 1991 (1991-10-01), pages 6341-6348, XP055685730, US ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/jo00022a024 page 6347, column 1 ----- -/--	1,3

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 April 2020	24/04/2020

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Seitner, Irmgard

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2020/052968

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	XIAOPING SUN ET AL: "Iron(III) chloride (FeCl 3)-catalyzed electrophilic aromatic substitution of chlorobenzene with thionyl chloride (SOCl 2) and the accompanying auto-redox in sulfur to give diaryl sulfides (Ar 2 S): Comparison to catalysis by aluminum chloride (AlCl 3)", PHOSPHORUS, SULFUR AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS, vol. 192, no. 3, 7 October 2016 (2016-10-07), pages 376-380, XP055601069, US ISSN: 1042-6507, DOI: 10.1080/10426507.2016.1244206 cited in the application the whole document -----	1-14

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者　メッツガー，ルーカス
ドイツ、６７０５６　ルートヴィッヒスハーフェン、カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
(72)発明者　シェッツ，クリスティアン
ドイツ、６７０５６　ルートヴィッヒスハーフェン、カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
(72)発明者　ティール，インドレ
ドイツ、６７０５６　ルートヴィッヒスハーフェン、カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
(72)発明者　ブライ，シュテファン
ドイツ、６７０５６　ルートヴィッヒスハーフェン、カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８

Ｆターム（参考）　4H006　AA02 AD11 AD15 AD17 BB12 BC10 BC11 BD42 BD53 TA01
TB12