(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 294 547**

(51) Int. Cl.:
C08F 8/20 (2006.01)
C08F 8/22 (2006.01)
C08F 12/08 (2006.01)
C08F 6/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **04785104 .3**
(86) Fecha de presentación : **24.09.2004**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1699831**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **13.09.2006**

(54) Título: **Recuperación de residuos catalíticos de antimonio a partir de mezclas de reacción de bromación.**

(30) Prioridad: **31.12.2003 US 751060**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI: **01.04.2008**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: **01.04.2008**

(73) Titular/es: **ALBEMARLE CORPORATION**
451 Florida Street
Baton Rouge, Louisiana 70801, US

(72) Inventor/es: **Manimaran, Thanikavelu;**
Harkins, Alvin, E., Jr.;
Dubois, Samuel, H. y
Callender, Thomas, J.

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 294 547 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

Recuperación de residuos catalíticos de antimonio a partir de mezclas de reacción de bromación.

Antecedentes

Ya se conoce la producción de polímeros estirénicos bromados mediante bromación de un polímero estirénico en un disolvente adecuado, empleando bromo o cloruro de bromo y un catalizador de trihaluro de antimonio. A este respecto, véase las Patentes US Nos. 4.352.909 de Barda *et al*., y 5.723.549 de Dever *et al*. Uno de los productos preparados de este modo es un producto comercialmente disponible con la marca registrada Pyro-Chek 68PB flame retardant.

Con el fin de reducir al mínimo la contaminación del producto de polímero estirénico bromado por cantidades excesivas de residuos catalíticos de antimonio, una práctica usual ha consistido en someter la masa de reacción de bromación a un tratamiento acuoso y precipitar los residuos catalíticos de antimonio de la fase acuosa primeramente como el oxicloruro y luego como el sulfuro. Al objeto de llevar a cabo el procedimiento de un modo más eficiente y económico, es conveniente recuperar la mayor cantidad posible de residuos catalíticos de antimonio en términos económicos y, si es factible, recuperar los residuos en una forma que puedan ser reciclados para su uso como catalizador en la etapa de bromación. Sería especialmente conveniente que el producto recuperado pudiera reutilizarse como catalizador en el procedimiento sin afectar de manera adversa a la reacción de bromación o a las propiedades del producto ignífugo bromado formado por la misma.

Esta invención tiene como finalidad conseguir la mayoría, si no la totalidad, de estos objetivos deseados.

Resumen de la invención

En una de sus modalidades, esta invención proporciona mejoras en un procedimiento para la bromación de un polímero estirénico en un disolvente orgánico en presencia de un catalizador de trihaluro de antimonio, en donde la masa de reacción que contiene polímero estirénico bromado en una fase orgánica se trata con ácido clorhídrico o ácido bromhídrico, o con ambos, al menos una vez para extraer residuos catalíticos de antimonio de la masa de reacción como una fase acuosa ácida. Esto permite, en otras modalidades, una fácil recuperación de los residuos catalíticos de trihaluro de antimonio a partir de la fase acuosa ácida y, en modalidades preferidas, el reciclo de estos residuos catalíticos como catalizador en la reacción de bromación. En el procedimiento de bromación de un polímero estirénico es conveniente emplear un disolvente orgánico que no contribuya a ninguna reticulación importante del polímero.

Entre las ventajas que son posibles por la puesta en práctica de esta invención se encuentran:

a) la facilidad con la cual esta invención puede ser ejecutada en la práctica real;

b) evitar la manipulación de sólidos en el procesado;

c) eliminación de tratamiento/distribución de residuos;

d) eliminación de tratamiento de sulfuros;

e) la posibilidad de reciclar tanto los residuos catalíticos de haluro de antimonio como el disolvente de reacción, tal como 1,2-dicloroetano; y

f) la posibilidad de producir un ignífugo de polímero estirénico bromado que satisface, y acaso supera, las especificaciones de producto y comportamiento del producto anterior Pyro-Chek 68PB flame retardant, incluso cuando se emplean los residuos catalíticos reciclados de haluro de antimonio como catalizador en la etapa de bromación. Además, las ventajas anteriores se pueden conseguir al mismo tiempo que se mejora de manera importante la economía del procedimiento global.

La anterior y otras modalidades serán todavía más evidentes a partir de la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada adicional de la invención

Esta invención permite una forma más eficaz y conveniente para separar, recuperar y reciclar un catalizador de antimonio (III) como una mezcla de bromuro y cloruro. Salvo que se especifique aquí lo contrario, el término trihaluro de antimonio tal y como aquí se emplea se refiere a uno cualquiera o a una mezcla de dos o más de los siguientes: $SbCl_3$, $SbBr_3$, $SbCl_2Br$ y $SbBr_2Cl$.

En una perspectiva amplia, el procedimiento mejorado puede comprender una o dos operaciones de trabajo, concretamente, (1) extracción del catalizador y (2) reciclo del catalizador. La extracción del catalizador implica la recuperación de los residuos catalíticos de antimonio a partir de la masa de reacción de bromación por extracción de la masa de reacción con ácido clorhídrico acuoso o ácido bromhídrico acuoso (o ambos). Si se emplean ambos ácido

clorhídrico acuoso y ácido bromhídrico acuoso, ellos se pueden utilizar como una mezcla de los mismos o bien se pueden emplear en extracciones secuenciales. El uso de HCl acuoso diluido, preferentemente HCl acuoso con una concentración del 10 al 20%, permite la extracción y recuperación completas o prácticamente completas de los residuos catalíticos de antimonio a partir de la masa de reacción. Sin embargo, se puede emplear HCl y/o HBr acuoso más diluido o más concentrado. Por ejemplo, se puede emplear HCl acuoso con una concentración de 5 a 38% y/o HBr acuoso de una concentración de 5 a 48%.

Dicho procedimiento de extracción del catalizador se puede efectuar de varias formas empleando diferentes tipos de instalación. La extracción se puede efectuar como una sola operación de extracción o se pueden llevar a cabo dos o más extracciones en secuencia. Si se desea, la relación en volumen del ácido acuoso a la mezcla de reacción orgánica es habitualmente igual a o mayor de 2:1. Para conseguir una mezcla íntima de las dos fases en una instalación a escala industrial, para separar las fases se puede utilizar un mezclador de chorro o una centrífuga líquido-líquido, tal como una centrífuga Robatel.

El reciclo del catalizador a la bromación implica llevar el trihaluro de antimonio desde el extracto ácido acuoso a cualquier disolvente orgánico adecuado, preferentemente 1,2-dicloroetano (EDC), encontrándose allí el trihaluro de antimonio en forma anhidra. Esto se puede efectuar de distintas maneras. Así, según un procedimiento, se efectúa una operación de intercambio de disolvente (referida generalmente como una "permuta de disolvente") con un disolvente orgánico adecuado, preferentemente EDC. Este procedimiento se puede efectuar con o sin concentración previa de la solución acuosa ácida. Un procedimiento diferente que puede ser efectuado comprende concentrar la solución acuosa ácida de manera que alcance una concentración de al menos 65% en peso de trihaluro de antimonio (calculado como $SbCl_3$). La solución ácida acuosa concentrada resultante se extrae entonces parcialmente con disolvente orgánico, preferentemente dicloruro de etileno. La solución resultante en el disolvente orgánico se seca entonces, si es necesario, mediante separación por agotamiento de parte del disolvente orgánico que porta con el mismo cantidades residuales de agua que puede estar presente.

Cuando se emplea el procedimiento de permuta de disolvente, se pueden utilizar varios disolventes orgánicos. Tipos preferidos de disolventes son los hidrocarburos halogenados, en especial disolventes clorohidrocarbonados, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano, 1,2-dibromoetano, 1,1,2-tricloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, bromoclorometano y similares. Se pueden emplear mezclas de dos o más de tales disolventes. Entre estos disolventes, se prefiere en especial el 1,2-dicloroetano. Aunque se pueden emplear disolventes alifáticos insaturados para formar disolventes bromohidrocarbonados *in situ*, su uso no es preferible dado que los mismos consumirían parte de la fuente de bromo en conexión con la adición a la insaturación en dicho disolvente. Ha de observarse que el disolvente orgánico empleado es con preferencia un disolvente que es adecuado como medio disolvente para la reacción de bromación. Como disolvente se prefiere el uso de un disolvente orgánico o de una mezcla de disolventes orgánicos que no contribuyan a una reticulación importante del polímero durante la reacción de bromación.

La permuta de disolvente se efectúa habitualmente alimentando la solución acuosa a un disolvente orgánico en reflujo. Se separa agua como un azeótropo con el disolvente orgánico. Si se desea reducir el volumen de la solución acuosa ácida antes de efectuar la permuta de disolvente, esto se puede llevar a cabo separando el agua por destilación hasta conseguir la concentración deseada.

El resultado de la permuta de disolvente es la formación de una solución de catalizador de trihaluro de antimonio reciclable en un disolvente orgánico adecuado tal como EDC. Esta solución se puede cargar en el reactor de bromación o zona de la reacción de bromación en la cantidad catalítica adecuada, la cual es normalmente de 2 a 10% en peso basado en el peso del polímero estirénico a bromar.

Si el procedimiento usado implica la concentración de la solución acuosa ácida de manera que alcance una concentración de al menos 65% en peso de trihaluro de antimonio y, a continuación, la extracción de la solución concentrada con disolvente orgánico tal como EDC, la etapa de concentración se puede efectuar en la forma anteriormente descrita excepto que la operación se lleva a cabo durante el tiempo suficiente para que la concentración alcance un nivel específico en la proximidad de 65% en peso. Si la solución contiene materialmente menos de 65% en peso, la extracción con EDC o uno o más clorohidrocarburos diferentes y/o con uno o más disolventes bromohidrocarbonados y/o con uno o más disolventes bromoclorohidrocarbonados, puede no extraer una cantidad sustancial de los residuos catalíticos de trihaluro de antimonio. De este modo, en cualquier caso en donde se utiliza un disolvente orgánico distinto de EDC, deberán realizarse unos cuantos experimentos a escala piloto para determinar los coeficientes de repartición entre el disolvente orgánico y las diversas concentraciones del residuo catalítico en las soluciones acuosas ácidas de diversas concentraciones. De esta manera, se puede determinar la concentración mínima y óptima de residuo catalítico en la solución acuosa ácida para el disolvente de extracción orgánico implicado.

Se efectúa entonces la siguiente etapa de extracción con el disolvente orgánico seleccionado. Para esta operación a escala industrial, se emplea normalmente un mezclador de chorro o una centrífuga líquido-líquido. En operaciones realizadas a escala de laboratorio, se emplea generalmente un embudo separador.

De nuevo aquí, el resultado del uso del procedimiento que comprende concentrar la solución acuosa ácida a un nivel adecuado, seguido por la extracción con disolvente orgánico, preferentemente EDC, es la formación de una solución de catalizador de trihaluro de antimonio reciclable en un disolvente orgánico adecuado tal como EDC. Esta solución se puede cargar en el reactor de bromación o en la zona de la reacción de bromación en la cantidad catalítica adecuada,

la cual es generalmente de 2 a 10% en peso basado en el peso del polímero estirénico a bromar. El disolvente orgánico preferido a utilizar como disolvente de extracción es un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos que no contribuyen a una reticulación importante del polímero en una posterior reacción de bromación.

La calidad del Pyro-Chek 68PB flame retardant preparado usando el catalizador reciclado puede satisfacer o superar la del producto preparado en operaciones en donde se utiliza catalizador de antimonio nuevo. Esto queda demostrado por los datos ofrecidos en la tabla 1 en donde "68PB" se refiere al ignífugo de poliestireno bromado Pyro-Chek 68PB comercialmente producido. BrPs se refiere a poliestireno bromado producido en el laboratorio. Los datos de estabilidad térmica de la tabla 1 implicaron el uso de un procedimiento de ensayo como el descrito en general en la Patente US No. 5.637.650. En particular, cada muestra se ensaya por duplicado. Se coloca una muestra de 2,00 ± 0,01 g en un tubo de ensayo nuevo y limpio de 20 x 150 mm. Con un tapón de neopreno y un conducto de fluorelastómero Viton®, el tubo de ensayo se conecta a una línea de purga de nitrógeno, pasándose el gas de salida del tubo de ensayo sucesivamente a través de fritas de dispersión de gas por debajo de la superficie en tres matraces con filtro en el brazo lateral y de 250 ml conteniendo cada uno de ellos 200 ml de 0,1 N NaOH y 5 gotas de fenolftaleína. Con una purga de nitrógeno constante a 0,5 SCFH, el tubo de ensayo se calienta a 300ºC en un baño de sales fundidas (51,3% KNO_3/48,7% $NaNO_3$) durante 15 minutos, seguido por 5 minutos a temperatura ambiente. El tubo de ensayo que contiene la muestra se sustituye entonces por un tubo de ensayo limpio y seco y el aparato se purga con nitrógeno durante 10 minutos más con el tubo de ensayo vacío en el baño de sales a 300ºC. El tubo de ensayo, el conducto y los tubos de dispersión de gas se enjuagan todos ellos con agua desionizada y los enjuagados se combinan cuantitativamente con las soluciones en los tres matraces de recogida. La solución combinada se acidifica con 1:1 HNO_3 y se valora con 0,01 N $AgNO_3$ empleando un valorador potenciométrico automático (Metrohm 670, 716, 736 o equivalente). Los resultados se calculan como ppm HBr, ppm HCl y ppm equivalentes HBr como sigue:

ppm HBr = (EP 1)(N)(80912)/(peso muestra)

ppm HCl = (EP2-EP1)(N)(36461)/(peso muestra)

ppm equivalentes HBr = (EP2)(N)(80912)/(peso muestra)

en donde EP(x) = ml de $AgNO_3$ usado para alcanzar el punto final x; y N = normalidad de $AgNO_3$. El conducto se seca a fondo con nitrógeno antes del siguiente análisis. Cada día antes de la primera muestra, se trabaja con tres tubos de ensayo limpios vacíos como testigos para asegurar que no existe haluro de hidrógeno residual en el sistema.

En la tabla 1, las muestras de ignífugo ensayado se produjeron como sigue:

BrPs preparado con $SbBr_3$ nuevo; muestras 1-3 - Estas muestras se obtuvieron por bromación de 20 g de poliestireno con BrCl en 1,2-dicloroetano como disolvente empleando de 2,0 a 2,5 g de catalizador de $SbBr_3$ nuevo siguiendo un procedimiento similar al de la Patente US 5.726.252.

BrPs preparado con $SbBr_3$ recuperado a partir de una solución al 75%; soluciones 1-3 - Estas muestras que representan la práctica de la presente invención se formaron por bromación de 20 g de poliestireno con BrCl en 1,2-dicloroetano como disolvente empleando una solución de catalizador que contiene de 2,0 a 2,5 g de $SbBr_3$. La solución de catalizador se obtuvo por extracción de una solución acuosa al 75% en peso de $SbBr_3$ con 1,2-dicloroetano. La solución 3 se preparó separando por agotamiento 15% en peso de 1,2-dicloroetano de la solución de catalizador.

TABLA 1

Ignífugo ensayado	% en peso Br	% en peso Cl	Color (ΔE)	HBr térmico (ppm)	HCl térmico (ppm)
BrPs preparado con $SbBR_3$ nuevo; Muestra 1	66,8	1,53	19,56	1251	722
BrPs preparado con $SbBR_3$ nuevo; Muestra 2	63,9	1,46	9,7	2250	1526
BrPs preparado con $SbBR_3$ nuevo; Muestra 3	66,2	1,68	10,51	2151	1380
BrPs preparado con $SbBR_3$ recuperado de solución al 75%; Solución 1	67,3	1,4	13,71	1378	882
BrPs preparado con $SbBR_3$ recuperado de solución al 75%; Solución 2	66,7	1,68	11,97	664	596
BrPs preparado con $SbBR_3$ recuperado "seco" de solución al 75%; Solución 3	66,9	0,89	12,34	1633	749

La bromación se puede efectuar de forma discontinua o continua. Cuando se realiza un procedimiento discontinuo, el catalizador reciclado se carga en el reactor con o sin catalizador de trihaluro de antimonio nuevo antes o simultáneamente con la introducción de la fuente de bromo en la mezcla de reacción. Cuando se realiza la bromación de

forma continua, la recuperación y reciclo del catalizador se pueden efectuar de cualquier manera que asegure que, en la mezcla de reacción que se forma y reacciona de modo continuo, esté presente la cantidad catalítica requerida del catalizador de trihaluro de antimonio reciclado.

Las condiciones preferidas para efectuar la bromación se ofrecen en las dos Patentes US indicadas al principio.

Los siguientes ejemplos ilustran métodos para la puesta en práctica de esta invención, pero los mismos no han de ser considerados como que limitan la invención a los procedimientos y condiciones que allí se ofrecen.

El ejemplo 1 ilustra una operación de extracción de catalizador de acuerdo con esta invención.

Ejemplo 1

Se bromó poliestireno tratando una solución de 20 g de poliestireno en 380 g de dicloruro de etileno (EDC) con 75 g de EDC en presencia de 1,5 g de tricloruro de antimonio. Una porción de la mezcla de reacción se agitó vigorosamente con 100 ml de HCl al 10% durante 15 minutos. La mezcla se dejó entonces en reposo durante 15 minutos para permitir que las capas se separaran entre sí. La fase orgánica inferior se recuperó y se devolvió al reactor. La fase acuosa superior fue recuperada y recogida en una botella. Esta fase orgánica se extrajo de nuevo con 75 ml de HCl al 10% y la fase acuosa se recogió en la botella. La fase acuosa combinada total pesaba 190 g. Se comprobó que este extracto acuoso contenía 4.300 ppm de antimonio según análisis ICP, el cual tuvo en cuenta todo el antimonio introducido como catalizador de tricloruro de antimonio.

El ejemplo 2 ilustra las operaciones de recuperación de catalizador a partir de una solución acuosa ácida de acuerdo con esta invención. En la parte A, se utilizó una operación de permuta de disolvente con EDC. En la parte B, la recuperación del catalizador se efectuó por extracción de una solución acuosa ácida concentrada con EDC.

Ejemplo 2

La solución acuosa de catalizador (principalmente $SbBr_3$) del ejemplo 1 se concentra por separación de agua y HCl por destilación.

Parte A

Un matraz de 3 cuellos y de 250 ml se equipó con un tubo de alimentación, un termómetro y una trampa Dean-Stark modificada para retornar el líquido más pesado al matraz. Se introdujo EDC (125 g) en el matraz y se calentó a reflujo. Al matraz se alimentó, a una velocidad de 0,3 ml/min, una solución acuosa ácida que contiene alrededor de 5% en peso de tribromuro de antimonio. El agua de la alimentación se separó de forma continua como un azeótropo con el EDC en reflujo, enviándose a la trampa Dean-Stark modificada. La fase inferior de EDC en la trampa se retornó al matraz. La alimentación de la solución acuosa tuvo lugar durante 4,5 horas aproximadamente. Después de la adición, se continuó la destilación azeotrópica durante 1 hora. Por último, se llevó a cabo destilación sin retorno del EDC húmedo destilado de nuevo al matraz para secar la solución de EDC. Se interrumpió el calentamiento y la solución en EDC de tribromuro de antimonio se guardó para la bromación. El peso de la fase acuosa en el producto de cabeza fue de 95,8 g. El peso de EDC en el producto de cabeza fue de 69,5 g. El peso de solución de tribromuro de antimonio en EDC en el matraz fue de 57,5 g y, de este modo, la solución tenía una concentración de alrededor de 7,6% en peso de tribromuro de antimonio.

Parte B

Una solución acuosa ácida concentrada (40 g) conteniendo 75% en peso de tribromuro de antimonio se agitó vigorosamente con 10 g de EDC y luego se dejó en reposo. Después de permitir la separación de las fases, se aisló la fase de EDC. La fase acuosa se extrajo dos veces más (2 x 10 g) con EDC y luego se mezcló con otros extractos acuosos del catalizador para la concentración adicional. Las fases combinadas de EDC fueron recogidas y se comprobó que contenían alrededor de 15% en peso de tribromuro de antimonio. Se utilizó una parte alícuota de esta solución de EDC como la solución de catalizador para la bromación de poliestireno.

Aunque las reivindicaciones ofrecidas a continuación puedan referirse a sustancias, componentes y/o ingredientes en tiempo presente (“comprende”, “es”, etc), la referencia es a la sustancia, componente o ingrediente tal y como existe en el tiempo justo antes de ponerse primeramente en contacto, mezclarse o combinarse con una o más sustancias, componentes y/o ingredientes diferentes, o en el caso de que se forme en solución, tal como existiría en el caso de que no se formara en solución, todo ello de acuerdo con la presente descripción. No importa que una sustancia, componente o ingrediente pueda haber perdido su identidad original a través de una reacción o transformación química en el transcurso de dicha operación de contacto, mezcla, combinación o formación *in situ*, si se realiza de acuerdo con esta descripción.

Esta invención es susceptible de experimentar una variación considerable en su puesta en práctica. Por tanto, la descripción anterior no deberá ser considerada como que limita la invención a los ejemplos particulares ofrecidos anteriormente. Más bien, lo que se intenta cubrir es aquello indicado en las siguientes reivindicaciones y equivalentes de lo mismo permitido como una materia de ley.

REIVINDICACIONES

1. En un procedimiento para bromar un polímero estirénico en un disolvente orgánico en presencia de un catalizador de trihaluro de antimonio, de manera que se forma una masa de reacción que contiene polímero estirénico bromado en una fase orgánica, la mejora que comprende mezclar ácido clorhídrico o ácido bromhídrico, o ambos, con dicha masa de reacción al menos una vez para extraer residuos de catalizador de antimonio de dicha masa de reacción como una fase acuosa ácida.

2. La mejora según la reivindicación 1, en donde el ácido mezclado con dicha masa de reacción es ácido clorhídrico.

3. La mejora según la reivindicación 1, en donde el ácido mezclado con dicha masa de reacción es ácido clorhídrico acuoso con una concentración del 10 a 20%.

4. La mejora según la reivindicación 1, que comprende además recuperar al menos parte de los residuos de catalizador de la fase acuosa ácida.

5. La mejora según la reivindicación 1, que comprende además efectuar una separación entre dicha fase acuosa y dicha fase orgánica y recuperar entonces al menos parte de los residuos catalíticos de la fase acuosa ácida.

6. La mejora según la reivindicación 4, en donde el ácido mezclado con dicha masa de reacción es ácido clorhídrico acuoso con una concentración del 10 al 20%.

7. La mejora según la reivindicación 5, en donde el ácido mezclado con dicha masa de reacción es ácido clorhídrico acuoso con una concentración de 10 a 20%.

8. En un procedimiento para bromar un polímero estirénico en un disolvente orgánico en presencia de un catalizador de trihaluro de antimonio, de manera que se forma una masa de reacción que contiene polímero estirénico bromado en una fase orgánica, la mejora que comprende extraer al menos una porción de dicha fase orgánica al menos dos veces con ácido clorhídrico acuoso diluido, para formar una fase acuosa ácida que contiene residuos de catalizador de antimonio extraídos de dicha masa de reacción, y recuperar al menos parte de los residuos de catalizador a partir de al menos una porción de dicha fase acuosa ácida.

9. La mejora según la reivindicación 8, en donde el trihaluro de antimonio inicialmente presente en dicho disolvente, antes del inicio de la bromación, es tricloruro de antimonio.

10. La mejora según la reivindicación 8, en donde la bromación se efectúa cargando bromo elemental o cloruro de bromo, o una mezcla de los mismos, en una mezcla constituida por dicho disolvente orgánico, polímero estirénico y catalizador de trihaluro de antimonio.

11. La mejora según la reivindicación 10, en donde antes del inicio de la bromación, el trihaluro de antimonio inicialmente presente en dicha mezcla es tricloruro de antimonio.

12. La mejora según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde dicho disolvente orgánico consiste esencialmente en 1,2-dicloroetano.

13. La mejora según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende además recuperar al menos parte del polímero estirénico bromado de dicha fase orgánica y lavar con agua y secar al menos parte del polímero estirénico bromado recuperado.

14. La mejora según la reivindicación 13, en donde dicho disolvente orgánico consiste esencialmente en 1,2-dicloroetano.

15. Procedimiento para la preparación de un polímero estirénico bromado, cuyo procedimiento comprende:

a) cargar bromo elemental o cloruro de bromo, o una mezcla de ambos, en una mezcla constituida por al menos un disolvente orgánico, polímero estirénico y catalizador de trihaluro de antimonio, de manera que se forma polímero estirénico bromado que está presente en la masa de reacción resultante la cual además está constituida por disolvente orgánico y residuos de catalizador de trihaluro de antimonio;

b) mezclar ácido clorhídrico o ácido bromhídrico acuoso diluido, o ambos, con dicha masa de reacción al menos una vez para extraer residuos de catalizador de trihaluro de antimonio de dicha masa de reacción como una fase acuosa ácida;

c) recuperar al menos parte de los residuos de catalizador de trihaluro de antimonio a partir de al menos una porción de la fase acuosa ácida; y

d) recuperar al menos parte del polímero estirénico bromado a partir de al menos una parte de la fase orgánica.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, en donde dichos residuos de catalizador de trihaluro de antimonio se recuperan a partir de al menos una porción de la fase acuosa ácida sustituyendo la fase acuosa ácida por disolvente orgánico sustancialmente anhidro, para formar así una solución de residuos de catalizador de trihaluro de antimonio en dicho disolvente orgánico.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, en donde dicho disolvente orgánico sustancialmente anhidro es 1,2-dicloroetano.

18. Procedimiento según la reivindicación 16, en donde dicha fase acuosa ácida se prepara de forma más concentrada antes de sustituir la fase acuosa ácida por el disolvente orgánico sustancialmente anhidro.

19. Procedimiento según la reivindicación 15, en donde dichos residuos de catalizador de trihaluro de antimonio se recuperan a partir de al menos una porción de la fase acuosa ácida por concentración de dicha fase acuosa a una solución acuosa que contiene al menos 65% en peso de trihaluro de antimonio y extracción de dicha solución acuosa con disolvente orgánico sustancialmente anhidro para formar una solución de trihaluro de antimonio en dicho disolvente orgánico.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, en donde dicho disolvente orgánico sustancialmente anhidro es 1,2-dicloroetano.

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, que comprende además reciclar los residuos de catalizador de trihaluro de antimonio a la mezcla de a), de manera que dichos residuos de catalizador de trihaluro de antimonio reciclados constituyen al menos una porción del catalizador de trihaluro de antimonio en dicha mezcla de a).