(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 745 062**

(51) Int. Cl.:
C09C 1/32 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2005 PCT/FR2005/001151**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2005 WO05121256**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2005 E 05770965 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 1786869**

(54) Título: **Procedimiento de síntesis de pigmentos ultramar**

(30) Prioridad:

11.05.2004 FR 0405103

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2020

(73) Titular/es:

HOLLIDAY PIGMENTS SA (100.0%)
203, rue de Wervicq
59560 Comines, FR

(72) Inventor/es:

LELIEUR, JEAN-PIERRE, V.;
DUHAYON, CHRISTIAN, L.;
HAUTECOEUR, NOËLLE, S.;
DEMORTIER, ANTOINE, M.;
LEDE, BERTRAND, J.;
COOPMAN, PATICE, J. y
LEGHIE, PATRICK

(74) Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 745 062 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

Procedimiento de síntesis de pigmentos ultramar

Estado de la técnica

Los pigmentos ultramar son aluminosilicatos de sodio con estructura de sodalita que contienen especies de azufre. La sodalita de fórmula $Na_6(Al_6Si_6O_{24})$ está formada por jaulas de sodalita (cubooctaedros truncados) yuxtapuestas. En esta estructura compacta se pueden insertar sales NaX. Los cromóforos del pigmento ultramar son radicales polisulfuro S_3^- (azul) y S_2^- (amarillo). Estos cromóforos se insertan en las jaulas de sodalita en forma de sales NaS_3 y NaS_2. El tono de los pigmentos está asociado a la concentración de estos cromóforos.

El pigmento azul ultramar es la forma sintética de la piedra semipreciosa lapislázuli. Desde hace siglos se ha preparado un pigmento azul a partir de esta piedra. Este pigmento de muy buena calidad era, sin embargo, muy costoso y se intentó su síntesis por vía química. No ocurrió hasta 1828, año en el que J.B. Guimet descubrió el procedimiento de síntesis del pigmento azul ultramar.

El procedimiento actual de síntesis del pigmento azul ultramar, basado en el procedimiento descubierto por Guimet, consiste en calentar una mezcla de metacaolín, carbonato de sodio, azufre y un reductor. Estos reactivos se mezclan en las proporciones deseadas y después se calcinan en hornos. El ciclo de temperatura se descompone en varias etapas: un calentamiento a 800 °C en ausencia de aire, seguido de una etapa de oxidación a temperatura más baja.
Este procedimiento produce pigmentos azul ultramar de buena calidad, aunque presenta varios inconvenientes:

- las temperaturas elevadas y la duración de la síntesis hacen que este procedimiento sea energéticamente costoso;
- a lo largo del calentamiento en ausencia de aire y del enfriamiento, se desprende una gran cantidad de gases: dióxido de carbono, dióxido de azufre; el SO_2 debe ser tratado a fin de cumplir las normas locales de protección del medio ambiente, lo que incrementa el coste de la producción;
- las aguas de lavado del pigmento bruto tienen una DQO (demanda química de oxígeno) elevada, debido a la presencia de polisulfuros residuales y de tiosulfato de sodio. Para cumplir las normas locales de protección del medio ambiente, estas aguas deben ser tratadas antes de ser descargadas;
- la calidad del pigmento azul sintetizado varía en función de diferentes parámetros y en función del ciclo de temperatura, en particular a lo largo de la oxidación.

Poco después del descubrimiento de la síntesis del pigmento azul ultramar se sintetizaron pigmentos rosas y verdes, con la misma estructura que el azul ultramar y que contenían también especies de azufre. La patente US 2 535 057 A describe una síntesis de pigmentos ultramar por calcinación. S. Kowalak et al., en *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, 101(2/3), 179-85 y en *Studies in Surface Science and Catalysis* 1999, 125 (*Porous materials in Environmentally Friendly Processes*), 753-760, describen procedimientos de síntesis de pigmentos ultramar que comprenden una etapa de impregnación de zeolitas con una solución acuosa de NaS_X.

El verde ultramar se ha sintetizado por calcinación, en ausencia de aire, de materias primas similares a las utilizadas para la fabricación del azul ultramar. Durante su producción se han encontrado problemas relacionados con la descarga de las aguas de lavado del pigmento bruto que contienen una gran cantidad de polisulfuros.

Objeto de la invención

La presente invención permite superar los inconvenientes presentados mediante los procedimientos de síntesis de los pigmentos ultramar existentes. El objeto de la presente invención es proponer un procedimiento de síntesis de pigmentos verde y azul ultramar por calcinación en una sola etapa y que no desprende gases contaminantes.

De acuerdo con un primer aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de síntesis de pigmentos ultramar por calcinación en ausencia de aire de una mezcla que comprende zeolita A, sulfuro de sodio y azufre, caracterizado por que:

- la zeolita A se seca previamente hasta un contenido de agua inferior al 10 %, preferentemente inferior al 1 % (en peso), y
- el medio de reacción está exento de agua.

Según diversas realizaciones, el procedimiento de síntesis presenta las características siguientes, combinadas si fuera necesario:

- la mezcla de reacción comprende sulfuro de sodio anhidro;
- la temperatura de calcinación está comprendida entre 500 y 1000 °C;
- la zeolita secada se conserva protegida de la humedad hasta la calcinación;

- la mezcla de reacción se caracteriza por:

  ▫ una relación en peso S/Na* comprendida entre 0,87 y 1,74 (siendo Na* el Na del Na_2S) y
  ▫ los porcentajes en peso siguientes:

    ▪ Na_2S/zeolita > 9 % y
    ▪ S/zeolita > 1 %;

  conduciendo en este caso la implementación del procedimiento de síntesis a partir de dicha mezcla a la obtención de un pigmento verde ultramar;
- la mezcla de reacción se caracteriza por:

  ▫ una relación en peso S/Na* superior a 1,74;
  ▫ los porcentajes en peso siguientes:

    ▪ 9 % < Na_2S/zeolita
    ▪ 5,6 % < S/zeolita,

  y que comprende opcionalmente iones hidróxido, estando comprendido el porcentaje en peso de iones hidróxido/zeolita entre un 0 % y un 5 %;
  conduciendo en este caso la implementación del procedimiento de síntesis a partir de dicha mezcla a la obtención de un pigmento azul ultramar;
- el tiempo de calcinación es de al menos 10 h para los pigmentos verde ultramar y de al menos 12 h para los pigmentos azul ultramar;
- la reacción de calcinación tiene lugar en un recipiente estanco, al vacío o en atmósfera de un gas inerte.

De acuerdo con un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de síntesis de pigmentos ultramar que comprende una etapa de calcinación en ausencia de aire de una mezcla que comprende zeolita A, opcionalmente sulfuro de sodio y/o azufre, opcionalmente iones hidróxido, y polisulfuros de composición formal Na_2S_n, siendo n un número superior a 1, enfriando el producto resultante de la reacción de calcinación en ausencia de aire, lo que conduce a la obtención de un producto bruto que comprende el pigmento ultramar sintetizado, polisulfuros y opcionalmente azufre. En este caso, el procedimiento de síntesis presenta las características siguientes, combinadas si fuera necesario:

- los polisulfuros Na_2S_n que participan en la reacción de calcinación proceden, al menos en parte, del reciclado de los polisulfuros y opcionalmente del azufre presentes en exceso en dicho producto bruto,
- dicho reciclado comprende las etapas siguientes, efectuadas preferentemente en ausencia de aire:

  ▫ solubilización de los polisulfuros y opcionalmente del azufre presentes en el producto bruto mediante lavado de dicho producto bruto con un disolvente no acuoso;
  ▫ separación del pigmento ultramar sintetizado, en suspensión en dicho disolvente cargado de polisulfuros y opcionalmente de azufre;
  ▫ evaporación de dicho disolvente que permite la obtención de los polisulfuros y opcionalmente el azufre cristalizados.

- el disolvente adecuado para solubilizar los polisulfuros presentes en el producto bruto se selecciona entre el grupo: acetona, acetonitrilo, amoniaco, disulfuro de carbono, dimetilsulfóxido, etanol, metanol, piridina, tetrahidrofurano, dimetilformamida, propanol;
- dicho disolvente se usa preferentemente en estado anhidro;
- el disolvente evaporado se recupera y se reutiliza en el procedimiento.

El pigmento ultramar presente en suspensión en dicho disolvente se separa mediante filtración o cualquier otro método adecuado. El pigmento así separado se lava de nuevo con el mismo disolvente de acuerdo con el mismo procedimiento o bien se seca a fin de eliminar cualquier traza de disolvente.

Se describe igualmente un pigmento ultramar obtenido mediante la implementación del procedimiento de síntesis descrito, presentando dicho pigmento ultramar un contenido de hierro inferior o igual a 200 ppm.

Descripción detallada de la invención

A continuación se describe con detalle la invención.

Las diferentes etapas del procedimiento de síntesis de acuerdo con la invención se llevan a cabo en ausencia de aire. En una variante de realización, el procedimiento de síntesis se lleva a cabo en atmósfera inerte, en un recipiente estanco. En otra variante de realización, el procedimiento de síntesis se lleva a cabo en un recipiente no cerrado bajo un flujo continuo de gas inerte. No obstante, es posible realizar el conjunto de etapas del procedimiento

al vacío o en atmósfera de aire seco y en recipientes estancos. Las condiciones de trabajo en ausencia de aire a lo largo de todo el procedimiento de síntesis tienen como efecto la reducción drástica de la formación de dióxido de azufre, ya que el azufre en exceso se ha transformado en su mayor parte en polisulfuros.

La mezcla de reacción comprende, como reactivos:

i) zeolita A comercial previamente secada. Preferentemente se usa la zeolita 4A. La etapa de secado es necesaria ya que la zeolita A no secada contiene aproximadamente un 22 % (en peso) de agua. El solicitante ha constatado, y este es uno de los méritos de la invención, que la utilización de una zeolita secada que contiene menos de un 10 % de agua, preferentemente menos de un 1 % (en peso) de agua, en el procedimiento de síntesis de los pigmentos ultramar, lleva a la obtención de pigmentos de color intenso, sin un desprendimiento elevado de gases.
ii) sulfuro de sodio en forma anhidra, disponible en el mercado. El solicitante ha constatado, y este es otro mérito de la invención, que la utilización de sulfuro de sodio anhidro en lugar de formas hidratadas, utilizadas hasta la fecha para la síntesis de los pigmentos ultramar, contribuye, manteniendo el medio de reacción exento de agua, a la obtención de pigmentos de color intenso y a la reducción de la cantidad de gases desprendidos.
Sin tratar de comprender las causas intrínsecas de los efectos descritos en los puntos i y ii, se puede suponer que, a lo largo del calentamiento, el agua residual contenida en la zeolita A sale de la estructura al medio de reacción en donde hidroliza una parte de los polisulfuros, lo que disminuye la cantidad de cromóforos insertables. El agua puede hidrolizar también los cromóforos en las jaulas. A la inversa, la ausencia de agua en el medio de reacción a lo largo de la calcinación favorece la inserción de los cromóforos S_3^- y S_2^- en la zeolita A y, por tanto, la obtención de un pigmento de mejor calidad. Por otro lado, la ausencia de agua en el medio de calcinación, combinada con la ausencia de oxígeno, impide la formación de diferentes gases (SO_2, H_2S).
iii) azufre, disponible en el mercado.
iv) polisulfuros o una mezcla de polisulfuros y azufre, en una variante de realización. Estos compuestos se obtienen, al menos en parte, por la solubilización, en un disolvente no acuoso, de los polisulfuros y opcionalmente del azufre presentes en exceso en el producto bruto que se obtiene tras el enfriamiento del producto de la reacción de calcinación, seguida de una etapa de eliminación del pigmento en suspensión y de la evaporación de dicho disolvente. Después de la determinación de la naturaleza de los polisulfuros sólidos obtenidos (el polisulfuro de grado superior menos reducido que existe en estado sólido a temperatura ambiente es el Na_2S_5; para las estequiometrías superiores se obtiene, por tanto, tras la evaporación del disolvente, una mezcla de polisulfuros y de azufre), estos se mezclan con la zeolita y opcionalmente con el sulfuro de sodio y/o el azufre para una nueva síntesis.
v) iones hidróxido. La adición de iones hidróxido, en forma de una sal hidróxido (por ejemplo: NaOH, LiOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$) permite reducir la duración de la calcinación o la temperatura de la calcinación, en el caso de la síntesis de pigmentos azul ultramar. Sin embargo, cuantos más iones hidróxido hay, peor es la calidad del pigmento. Los porcentajes en peso de iones hidróxido/zeolita utilizados en la mezcla de calcinación están comprendidos entre un 0 % y un 5 %. A modo de ejemplo, la etapa de calcinación de la mezcla a 700 °C en ausencia de iones hidróxido presenta una duración superior a 72 h, mientras que la adición de NaOH a dicha mezcla antes de la calcinación en las mismas condiciones reduce esta duración a menos de 24 h.

El procedimiento de síntesis permite obtener, en una sola etapa (de calcinación) pigmentos ultramar de buena calidad.

Previamente a la calcinación, la zeolita A se seca al vacío en condiciones que le aseguren un contenido en peso de agua inferior al 10 %, preferentemente inferior al 1 %. Por ejemplo, una temperatura superior a 350 °C, un secado al vacío (presión inferior a 0,133 Pa (10^{-3} torr)) y una duración superior a 12 h, llevan a la obtención de una zeolita con un bajo contenido de agua.

También son adecuadas otras condiciones: secado al aire, a un vacío menos potente o en una atmósfera de gas inerte, así como el empleo de cualquier otro medio de secado que permita reducir el contenido de agua de la zeolita por debajo del 10 %.

Una vez seca la zeolita se mantiene protegida de la humedad.

Los reactivos que forman parte de la composición de la mezcla de calcinación: zeolita, sulfuro de sodio y azufre (opcionalmente un hidróxido) se mezclan en ausencia de aire. Simultáneamente a la operación de mezcla, se pueden triturar los reactivos si es necesario.

La proporción de los reactivos depende del pigmento que se desea obtener: azul o verde. Se obtiene un pigmento verde para una relación en peso S/Na* comprendida entre 0,87 y 1,74 (siendo Na* el Na del Na_2S), con los porcentajes en peso siguientes: Na_2S/zeolita > 9 % y S/zeolita > 1 %. Se obtiene un pigmento azul para una relación en peso S/Na* superior a 1,74, con los porcentajes en peso siguientes: 9 % < Na_2S/zeolita y 5,6 % < S/zeolita. Para relaciones S/Na* elevadas, los pigmentos obtenidos son de buena calidad; no obstante, la proporción de polisulfuros en exceso aumenta.

Si es necesario, la mezcla de reactivos se puede compactar en ausencia de aire.

La etapa de calcinación consiste en calentar dicha mezcla, compactada o no, a temperatura elevada y en ausencia de aire, en un recipiente. La temperatura de calcinación varía entre 500 °C y 1000 °C para obtener pigmentos verde y azul ultramar. Por ejemplo, con una zeolita que contiene menos de un 1 % de agua, para un pigmento azul a 850 °C son necesarias aproximadamente 12 h; a 750 °C son necesarias aproximadamente 48 h; a 700 °C son necesarias entre 72 h y 96 h. Para un pigmento verde, son necesarias aproximadamente 10 h de calcinación a 750 °C; a 650 °C son necesarias entre 20 h y 30 h. Cuanto más disminuye la temperatura, más aumenta la duración.

El producto obtenido al final de la calcinación se enfría o se deja enfriar en ausencia de aire. El producto obtenido tras el enfriamiento, denominado producto bruto, contiene el pigmento verde o azul y polisulfuros y opcionalmente azufre en exceso.

En una variante de realización, el procedimiento de síntesis permite obtener pigmentos ultramar usando como reactivo en la reacción de calcinación, además de la zeolita, opcionalmente sulfuro de sodio y/o azufre y opcionalmente iones hidróxido, una mezcla de polisulfuros y opcionalmente azufre obtenido, al menos en parte, por el reciclado de los polisulfuros y opcionalmente del azufre presentes en exceso en el producto bruto.

El reciclado de los polisulfuros y opcionalmente del azufre presentes en el producto bruto comprende las etapas siguientes, ilustradas en la Figura 1:

- solubilización de dichos polisulfuros y opcionalmente del azufre mediante lavado con un disolvente no acuoso en ausencia de aire. El disolvente no debe perjudicar las características colorimétricas del pigmento (que permanece en suspensión) y debe poder solubilizar los polisulfuros y el azufre en exceso (que no se han insertado en las jaulas de sodalita) sin que reaccionen con el disolvente (solvatación u oxidación). Pueden ser necesarios varios lavados para solubilizar todos los polisulfuros y el azufre. El disolvente no acuoso se selecciona entre el grupo: acetona, acetonitrilo, amoniaco, disulfuro de carbono, dimetilsulfóxido, etanol, metanol, piridina, tetrahidrofurano, dimetilformamida, propanol. Es preferente usar un disolvente anhidro y agitar durante el lavado.
- separación del pigmento presente en suspensión en el disolvente no acuoso cargado de polisulfuros y de azufre. Esta separación se puede llevar a cabo mediante filtración o cualquier otra técnica adecuada. Se debe efectuar preferentemente en ausencia de aire.
- evaporación del disolvente, que permite la obtención de los polisulfuros y opcionalmente el azufre, cristalizados en forma de residuo seco exento de disolvente. El disolvente seleccionado debe poder evaporarse sin la oxidación de los polisulfuros y sin la formación de solvatos. Después de determinar el grado de reducción medio de dicho residuo para el ajuste de las cantidades de los reactivos, los polisulfuros y opcionalmente el azufre se mezclan con la zeolita, opcionalmente con sulfuro de sodio y/o azufre y opcionalmente con un hidróxido para una nueva síntesis. Por otro lado, el disolvente recuperado después de la evaporación se reutiliza en el reciclado.

Aparte, el pigmento, húmedo de disolvente, se lava de nuevo con el mismo disolvente si es necesario, o bien se seca a fin de eliminar cualquier traza de disolvente.

Los ejemplos de realización siguientes, no limitantes, ilustran con más detalle el procedimiento de síntesis de pigmentos ultramar.

Ejemplo 1

Se calientan 50,6 g de zeolita 4A al aire a 500 °C durante 48 h. Se obtienen 40 g de zeolita secada que se conservan protegidos de la humedad. Se mezclan en ausencia de aire 40 g de zeolita A secada, 11 g de Na_2S anhidro y 4,5 g de azufre. Esta mezcla se calienta en un recipiente estanco llenado con argón a 750 °C durante 48 h. Tras el enfriamiento, el producto bruto obtenido se lava con etanol. El producto lavado es de color verde intenso.

Ejemplo 2

Se mezclan y se trituran en ausencia de aire 50 g de zeolita A secada, 13,75 g de Na_2S anhidro y 28 g de azufre. La mezcla se calienta en un recipiente estanco llenado con argón a 750 °C durante 48 h. El producto bruto obtenido tras el enfriamiento se lava con agua. El producto lavado es de color azul verdoso intenso.

Ejemplo 3

Se mezclan y se trituran en ausencia de aire 28 g de zeolita A secada, 7,7 g de Na_2S anhidro y 22,12 g de azufre. La mezcla se calienta en un recipiente estanco en atmósfera de nitrógeno a 750 °C durante 48 h y después se deja enfriar. Después de lavar el producto bruto con agua, se obtiene un pigmento de color azul rojizo intenso.

Ejemplo 4

Para cada uno de los pigmentos obtenidos en los ejemplos 2 y 3, se mezclan 2 g de TiO_2, 0,4 g de pigmento y 0,7 g de aceite de linaza. La pintura as formada se extiende sobre un soporte con forma de una película con un espesor considerado infinito y se determinan los parámetros colorimétricos según el sistema CIELAB 1976:

	Ej. 2	Ej. 3
L*	68,12	68,16
C*	33,41	35,37
h	246,2	266,5

Ejemplo 5

Se procede como en el ejemplo 2 y se lava el producto bruto con agua en las proporciones de 1 kg/l. Se mide la DQO del agua de lavado: se obtienen 346 700 mg O_2/l.

Ejemplo 6

Se procede como en el ejemplo 2 y se lava el producto bruto tres veces en etanol (el volumen de etanol es superior a 4 l/kg de pigmento). El pigmento se seca al vacío a 100 °C. Se lava una última vez con agua en las proporciones de 1 kg/l y se mide la DQO del agua de lavado: se obtienen 1990 mg O_2/l.

Ejemplo 7

Se mezclan y se trituran en ausencia de aire 50 g de zeolita A secada, 13,75 g de Na_2S anhidro, 28 g de azufre y 1,5 g de NaOH. La mezcla se calienta al vacío en un recipiente estanco a 600 °C durante 96 h. Tras el enfriamiento y el lavado con agua, el pigmento es de color azul intenso.

De acuerdo con un tercer aspecto, la invención se refiere a un pigmento ultramar obtenido mediante la implementación del procedimiento de síntesis descrito, presentando dicho pigmento ultramar un contenido de hierro inferior o igual a 200 ppm.

Los pigmentos ultramar conocidos se caracterizan por un contenido de hierro próximo a 1000 ppm, debido al contenido relativamente elevado de hierro de las materias primas utilizadas en la síntesis.

El procedimiento de síntesis de pigmentos ultramar presenta numerosas ventajas:

- permite obtener pigmentos verde y azul ultramar cuyo tono y fuerza colorante son comparables a los de los pigmentos industriales;
- permite sintetizar un pigmento azul o un pigmento verde modificando solamente las proporciones de los reactivos;
- permite reciclar materias primas y reutilizarlas en la síntesis de pigmentos ultramar;
- permite sintetizar un pigmento ultramar sin descargas contaminantes en forma de gases o líquidos;
- permite sintetizar un pigmento azul ultramar al vacío, en atmósfera de aire seco o en atmósfera inerte, en una sola etapa.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de síntesis de pigmentos ultramar por calcinación en una sola etapa y en ausencia de aire de una mezcla que comprende zeolita A, sulfuro de sodio y azufre, **caracterizado por que**:

- la zeolita A se seca previamente hasta un contenido de agua inferior al 10 % en peso, preferentemente inferior al 1 % en peso, y
- los reactivos de dicha mezcla son mezclados en ausencia de aire, y
- el medio de reacción está exento de agua.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicha mezcla comprende zeolita A, opcionalmente sulfuro de sodio y/o azufre, y polisulfuros de sodio de composición formal Na_2S_n, siendo n un número superior a 1, enfriando o dejando enfriar el producto resultante de la reacción de calcinación en ausencia de aire, lo que conduce a la obtención de un producto bruto que comprende los pigmentos ultramar sintetizados, polisulfuros y opcionalmente azufre, y por que los polisulfuros Na_2Sn que participan en la reacción de calcinación proceden, al menos en parte, del reciclado de los polisulfuros y opcionalmente del azufre presentes en exceso en dicho producto bruto.

3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado por que** la mezcla de reacción comprende sulfuro de sodio anhidro.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la temperatura de calcinación está comprendida entre 500 °C y 1000 °C.

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la zeolita secada se conserva protegida de la humedad hasta la calcinación.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la mezcla de reacción **se caracteriza por**:

- una relación en peso S/Na* comprendida entre 0,87 y 1,74 (siendo Na* el Na del Na_2S) y
- los porcentajes en peso siguientes:
  - Na_2S/zeolita > 9 % y
  - S/zeolita > 1 %.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** el tiempo de calcinación es de al menos 10 h.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la mezcla de reacción **se caracteriza por**:

- una relación en peso S/Na* superior a 1,74;
- los porcentajes en peso siguientes:
  - 9 % < Na_2S/zeolita y
  - 5,6 % < S/zeolita.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** el tiempo de calcinación es de al menos 12 h.

10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, 8 y 9**, caracterizado por que** la mezcla de reacción comprende iones hidróxido, estando comprendido el porcentaje en peso de iones hidróxido/zeolita entre un 0 % y un 5 %.

11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** la reacción de calcinación se lleva a cabo en un recipiente estanco al vacío, en atmósfera de gas inerte o en atmósfera de aire seco, o en un recipiente no cerrado bajo un flujo continuo de gas inerte.

12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11 **caracterizado por que** el reciclado de los polisulfuros y opcionalmente del azufre presentes en el producto bruto, comprende las etapas siguientes, realizadas preferentemente en ausencia de aire:

- solubilización de los polisulfuros presentes en el producto bruto mediante lavado de dicho producto bruto con un disolvente no acuoso;
- separación del pigmento ultramar sintetizado, en suspensión en dicho disolvente cargado de polisulfuros;

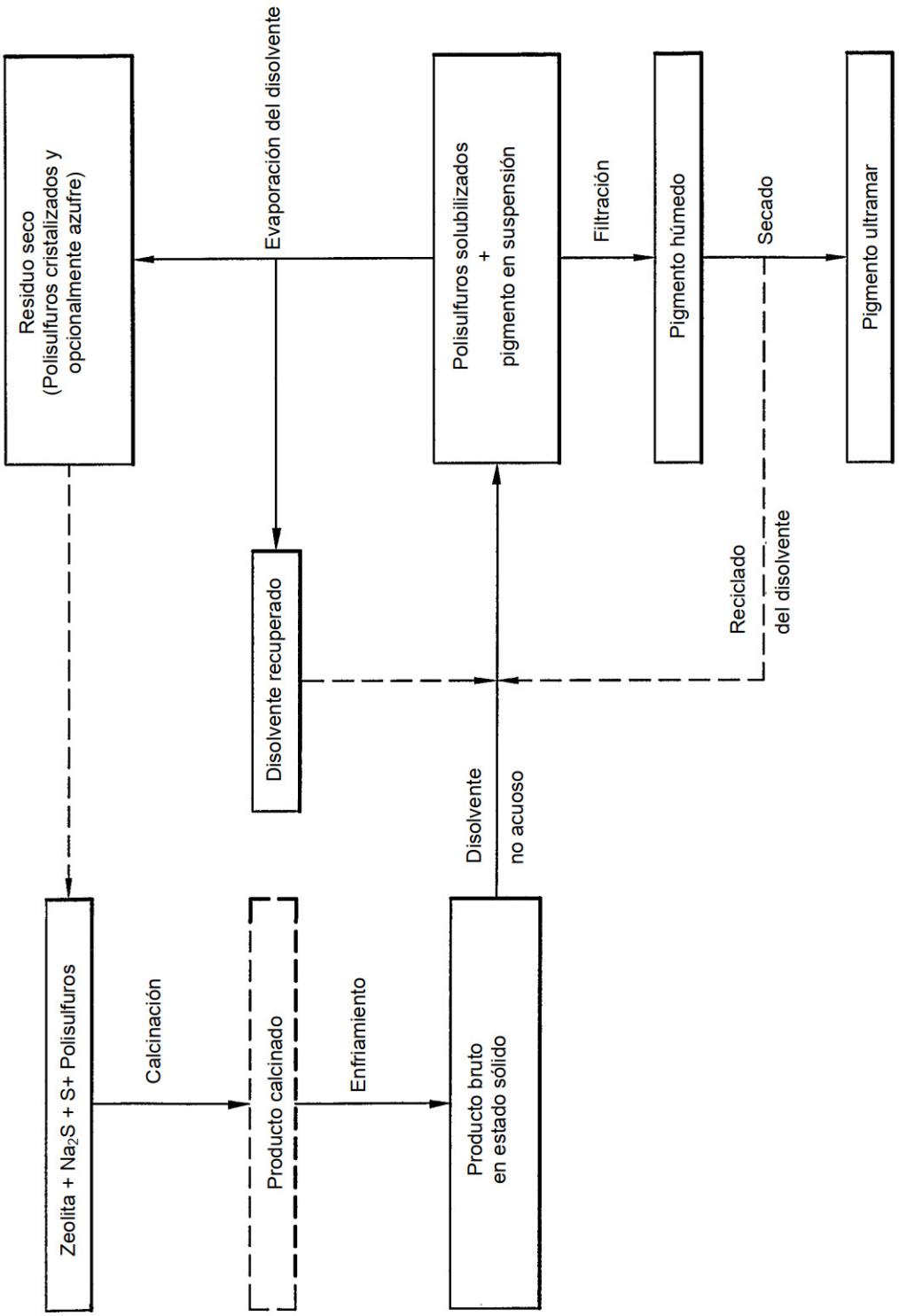
- evaporación de dicho disolvente, lo que permite la obtención de una mezcla de polisulfuros y azufre en forma sólida.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** el disolvente adecuado para solubilizar los polisulfuros presentes en el producto bruto se selecciona entre el grupo: acetona, acetonitrilo, amoniaco, disulfuro de carbono, dimetilsulfóxido, etanol, metanol, piridina, tetrahidrofurano, dimetilformamida, propanol.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** dicho disolvente se usa en estado anhidro.

15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado por que** el disolvente evaporado se recupera y se reutiliza en el procedimiento.

FIG . 1


Zeolita + Na_2S + S+ Polisulfuros
Calcinación
Producto calcinado
Enfriamiento
Producto bruto
en estado sólido
Disolvente
no acuoso
Disolvente recuperado
Reciclado
del disolvente
Residuo seco
(Polisulfuros cristalizados y
opcionalmente azufre)
Evaporación del disolvente
Polisulfuros solubilizados
+
pigmento en suspensión
Filtración
Pigmento húmedo
Secado
Pigmento ultramar