



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 212**

51 Int. Cl.:  
**C01F 7/42** (2006.01)  
**C30B 11/12** (2006.01)  
**C30B 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03786062 .4**  
96 Fecha de presentación : **20.11.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1562859**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.08.2005**

54 Título: **Procedimiento de preparación de alúminas hidratadas monolíticas y de materiales compuestos.**

30 Prioridad: **21.11.2002 FR 02 14579**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.06.2011**

73 Titular/es: **Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives**  
**Bâtiment "Le Ponant D"**  
**25, rue Leblanc**  
**75015 Paris, FR**  
**Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)**

72 Inventor/es: **Beauvy, Michel;**  
**Vignes, Jean-Louis;**  
**Michel, Daniel;**  
**Mazerolles, Léo;**  
**Frappart, Claude y**  
**Di Costanzo, Thomas**

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 360 212 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 preparación de alúminas hidratadas monolíticas y de materiales compuestos

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una alúmina hidratada ultraporosa, que se presenta en forma de monolitos, usándose dicha alúmina, entre otras cosas, como producto básico para la preparación de alúminas anhidras amorfas o cristalizadas, de aluminatos y de materiales compuestos monolíticos.

10

**Estado de la técnica anterior**

El campo general de la invención es por tanto el de la preparación de alúminas.

15 En la técnica existen numerosos métodos de preparación de alúminas por oxidación de aluminio al aire.

De esta manera, desde 1908, H. Wislicenus en la referencia [1]: Kolloid-Z, 2, 1908, 11, describe el uso de mercurio puro depositado sobre una pieza de aluminio o de aleación de aluminio, con el fin de obtener alúmina en forma de filamentos o de polvos. Por contra, este método no permite obtener alúmina en forma monolítica, es decir, en forma de bloques porosos.

20

Más recientemente, en la referencia [2]: J. Markel et al en J. of non Crystalline Solids, 180 (1994), 32, se describe un procedimiento de fabricación de monolitos de alúmina hidratada que comprende una etapa de depósito de mercurio sobre una superficie de aluminio, obteniéndose dicho mercurio por reducción de iones de mercurio en una solución de ácido nítrico. Esta solución permite en un primer momento disolver la capa de pasivación presente en la superficie del aluminio y a continuación formar una amalgama con el mercurio. Esta amalgama protege la pieza de aluminio del fenómeno de la pasivación del aluminio por el oxígeno y cataliza la reacción de formación de alúmina, por reacción de iones de aluminio al aire libre.

25

30 No obstante, el método expuesto anteriormente permite, a lo sumo, obtener un crecimiento monolítico de alúmina de algunos milímetros, siempre que se efectúe, adicionalmente, una evacuación energética del calor liberado por la reacción.

30

**Exposición de la invención**

35

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proponer un procedimiento de preparación de una alúmina hidratada monolítica, permitiendo dicho procedimiento garantizar un crecimiento eficaz de la alúmina a partir de una pieza de aluminio o de una aleación de aluminio.

40 Otros objetos de la presente invención son también proponer procedimientos de preparación de alúminas anhidras amorfas o cristalizadas, aluminatos y materiales compuestos monolíticos a partir de alúminas hidratadas preparadas de acuerdo con la invención.

40

Para hacer esto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de una alúmina hidratada monolítica, comprendido dicho procedimiento sucesivamente las siguientes etapas:

45

a) decapado de una superficie de una pieza de aluminio o de una aleación de aluminio;

b) recubrimiento de dicha superficie por una amalgama de mercurio que comprende al menos un metal noble; y

50

c) exposición de dicha superficie de recubrimiento obtenida en b) a una atmósfera húmeda oxidante.

De acuerdo con la invención, se concreta que, en lo que se ha indicado anteriormente y a continuación, por superficie, se entiende 'al menos una parte' de dicha pieza.

55

Se observa que, de acuerdo con la invención, la etapa de decapado elimina la capa de oxidación pasiva presente eventualmente sobre la superficie de la pieza de aluminio o de aleación de aluminio y puede realizarse, por ejemplo, limpiando la superficie usando un disolvente, con el fin de eliminar las materias orgánicas eventualmente depositadas sobre dicha superficie, pudiéndose realizar después de esta limpieza un decapado mecánico de la capa de aluminio (dicha capa de oxidación pasiva), por ejemplo, por abrasión de agua.

60

El procedimiento permite ventajosamente obtener un monolito de alúmina hidratada ultraporosa, que puede presentar, de acuerdo con las condiciones experimentales, una masa volumétrica de 0,01 a 0,05 g x cm<sup>-3</sup>.

65 Con este procedimiento, de acuerdo con la invención, también es posible formar monolitos, cuya sección y forma corresponden a las de la superficie de la pieza de aluminio o aleación de aluminio, que sirve de base para el

depósito de la amalgama y por tanto la altura de dicho monolito se controla únicamente por la duración impuesta al crecimiento.

5 De acuerdo con el procedimiento de la invención, también puede garantizarse un control del crecimiento monolítico, recuperando, por ejemplo, el producto formado cuando este alcanza una altura deseada o dejando que continúe la reacción hasta consumir por completo el aluminio o la aleación de aluminio que constituye la pieza, lo que no sería posible mediante las realizaciones de la técnica anterior. De esta manera, con dicho procedimiento, puede obtenerse, en el caso de una oxidación completa del aluminio, una altura del monolito que puede alcanzar, por ejemplo, casi 1000 veces el espesor de la pieza de aluminio de partida.

10 Además, la estructura esponjosa de las alúminas hidratadas monolíticas obtenidas por el procedimiento permite absorber cantidades considerables de fluidos, y también permite efectuar cambios físico-químicos o térmicos con fases gaseosas, por ejemplo, el aire ambiental.

15 De esta manera, dentro de los monolitos hidratados, pueden recuperarse líquidos anhídridos tales como aceites o diversos productos contaminantes o contaminados. Para el intercambio con fases gaseosas, pueden fijarse, por ejemplo, y así eliminar del aire ambiental, vapores ácidos o básicos u otros diversos contaminantes.

20 Preferentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende, adicionalmente, una etapa de enfriamiento de la superficie de la pieza de aluminio o aleación de aluminio, realizándose dicha etapa simultáneamente a la etapa de exposición c. En efecto, para garantizar un crecimiento correcto del monolito, es preferible limitar la temperatura del aluminio o de la aleación de aluminio a valores máximos del orden de 40-50 °C, y preferentemente a temperaturas próximas a las de la temperatura ambiente. Ahora bien, las reacciones de hidratación y de oxidación, que se producen durante la etapa de exposición, son muy exotérmicas y liberan un calor considerable, lo que puede impedir el buen desarrollo del procedimiento. El enfriamiento de la superficie tratada por la amalgama puede, de esta manera, efectuarse ventajosamente mediante un sistema de evacuación de calor, por ejemplo por circulación de un líquido refrigerante, estando dicho sistema directamente unido a la superficie recubierta obtenida en la etapa b. El enfriamiento también puede efectuarse por fijación de la superficie de aluminio o de aleación de aluminio a un bloque metálico enfriado por una circulación de agua que proviene de un criostato.

25 Sin embargo, es preferible no enfriar a una temperatura demasiado baja para evitar una condensación de la humedad de la atmósfera húmeda oxidante.

30 De acuerdo con un modo particular de realización de la invención, el procedimiento puede comprender adicionalmente, para mejorar el crecimiento monolítico, al menos una etapa de regeneración de la superficie recubierta de amalgama, consistiendo dicha etapa de regeneración en eliminar la amalgama anteriormente depositada y después en redepositar una amalgama, tal como se ha definido anteriormente, y exponer de nuevo la superficie nuevamente recubierta a una atmósfera húmeda oxidante.

35 Por ejemplo, la eliminación de una amalgama de la superficie se efectúa por un tratamiento mecánico o químico tal como un lavado ácido, que va a eliminar la amalgama que comprende impurezas presentes eventualmente en dicha superficie.

40 Este modo de realización es particularmente ventajoso cuando la superficie de la pieza de aluminio o de aleación de aluminio comprende impurezas, tales como hierro, cobre o silíceo, las cuales pueden contribuir a bloquear prematuramente el crecimiento monolítico, cuando la cantidad de estas impurezas es superior a algunas centenas de partes por millón en el aluminio o aleación de aluminio. El tratamiento de regeneración puede consistir en eliminar las especies impuras presentes en la interfaz entre la superficie de base y la amalgama por un tratamiento apropiado, tal como un lavado ácido. Dicho lavado suprimirá la amalgama contaminada, lo que permite además garantizar un crecimiento correcto del aluminio. Después de la eliminación debe realizarse un nuevo depósito de amalgama, para reiniciar el crecimiento monolítico a partir de la superficie reactivada.

45 Preferentemente, la superficie de aluminio es una superficie que tiene un contenido de aluminio de 99,99 a 99,999% de masa.

50 Ventajosamente, la utilización de un aluminio de tal cantidad, en el ámbito de este procedimiento, garantiza un crecimiento monolítico sin disminución, debido a la presencia ínfima de impurezas a nivel de este material.

55 De acuerdo con la invención, la superficie de aluminio también puede ser una superficie de aleación de aluminio que comprende, por ejemplo, aproximadamente 1% de magnesio.

60 La utilización de dicha aleación no entorpece el crecimiento monolítico del aluminio, de manera que el magnesio, de acuerdo con las condiciones operativas aplicadas, se oxida sin impedir la oxidación del aluminio.

65 La amalgama de mercurio, utilizada en el ámbito de la invención, es una amalgama de mercurio que comprende al menos un metal noble.

Por metal noble, se entiende, de acuerdo con la invención, un metal que no se oxida ni al aire ni en el agua y que los ácidos muy difícilmente atacan.

5 De acuerdo con la invención, el metal noble comprendido en la amalgama puede seleccionarse del grupo constituido por plata, oro, paladio, platino, rodio, iridio, rutenio y mezclas de los mismos.

10 Preferentemente, el metal noble, utilizado en la amalgama basada en mercurio, es la plata. La utilización de dicho metal es particularmente ventajosa ya que se trata de un metal noble poco oneroso, en particular en forma de nitrato, que proporciona, además, excelentes resultados en el ámbito de este procedimiento.

De acuerdo con la invención, la cantidad de plata de la amalgama de mercurio puede variar de 1 a 43% atómico de plata, preferente y sensiblemente igual a 40%.

15 El experto en la materia puede determinar fácilmente la cantidad óptima de metal noble de la amalgama para obtener una velocidad de crecimiento monolítico y una densidad del monolito determinadas.

De acuerdo con la invención, la etapa de recubrimiento de la superficie de aluminio o de aleación de aluminio por la amalgama puede contemplarse según diversas posibilidades.

20 De acuerdo con una primera posibilidad, la etapa de recubrimiento puede realizarse por depósito directo de la amalgama en forma líquida sobre la superficie a recubrir. Esta variante requiere una preparación previa de la amalgama antes del depósito. Esta amalgama se prepara, por ejemplo, mezclando mercurio líquido y una cantidad determinada de metal noble sólido.

25 De acuerdo con una segunda posibilidad, la etapa de recubrimiento puede realizarse por depósito de una sal de mercurio y de al menos una sal de metal noble directamente sobre la superficie, formándose la amalgama directamente sobre dicha superficie, por una reacción de óxido-reducción. Generalmente, las sales de mercurio y de metal noble seleccionadas se presentan en forma de soluciones de nitrato de mercurio y del metal noble seleccionado. Por ejemplo, estas soluciones tienen una concentración de mercurio de 0,05 a 0,1 mol/l y de metal noble, tal como la plata, de 0,001 a 0,03 mol/l.

30 De acuerdo con esta segunda posibilidad, el depósito se efectúa o en dos etapas, por ejemplo, poniendo a remojo sucesivamente la superficie a recubrir en una solución de sal de mercurio y después en una solución de sal de metal noble o bien en una sola etapa, por ejemplo, sumergiendo la superficie a recubrir en una solución que contiene las dos sales. Debe observarse, de acuerdo con estas dos alternativas, la amalgama de mercurio basada en metal noble se forma directamente sobre la superficie de aluminio o de aleación de aluminio.

40 Según un modo particularmente ventajoso de la invención, la atmósfera oxidante en la que se desarrolla la fabricación de la alúmina hidratada, de acuerdo con la invención, es el aire. De esta manera, la fabricación de la alúmina puede efectuarse, de acuerdo con este modo de realización, directamente al aire libre, sin que sea necesario establecer una atmósfera oxidante.

45 Preferentemente, la tasa de humedad de la atmósfera oxidante varía de 20 a 99,99%. Dicha tasa permite garantizar una reacción de hidratación correcta, en la medida en que la velocidad de crecimiento del monolito sea sensiblemente proporcional a la tasa de humedad. Para beneficiar dicha tasa de humedad, el grado de higrometría habitual de los climas templados puede ser totalmente satisfactorio. Sin embargo, en tiempos de sequía, la proximidad de un recipiente de agua abierto puede proporcionar una humedad suficiente. Si se desean garantizar condiciones de crecimiento controladas rigurosamente, es posible regular el grado higrométrico, por ejemplo, utilizando un recinto climático o cualquier dispositivo similar.

50 La temperatura, a la cual puede realizarse la etapa de exposición c), puede ser sensiblemente la temperatura ambiente. Sin embargo, se entiende, que esta temperatura no debe ser, preferentemente, demasiado baja, para evitar la condensación de la humedad atmosférica.

55 Se obtiene así, al final del procedimiento de acuerdo con la invención, una alúmina hidratada monolítica, constituida de una fase, cuya composición es similar a  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Esta alúmina es ultraligera, con una masa volumétrica que puede comprender entre  $1 \times 10^{-2}$  y  $5 \times 10^{-2} \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$  y una porosidad que puede ser superior a 99% y de gran superficie específica que puede variar de 300 a más de  $400 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ .

60 Desde el punto de vista estructural, la alúmina hidratada obtenida de acuerdo con el procedimiento de la invención, comprende un conjunto de fibras enmarañadas nanoestructuradas de un diámetro medio, por ejemplo, de aproximadamente 5 nanómetros, de tal manera que se forma un monolito. Además de los intersticios entre las fibras, que forman una porosidad de dirección aleatoria, la alúmina puede comprender, de acuerdo con la invención, otra porosidad formada por canales de algunos micrómetros de diámetro medio, siendo dichos canales paralelos entre sí y estando orientados de acuerdo con la dirección de crecimiento del material.

65

La presente invención también tiene por objeto procedimientos de fabricación de alúminas anhidras amorfas o alúminas anhidras cristalizadas monolíticas a partir de alúminas hidratadas de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.

5 De esta manera, a partir de una alúmina hidratada, obtenida de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, puede prepararse una alúmina anhidra amorfa monolítica por calentamiento de dicha alúmina hidratada a una temperatura adecuada, es decir, a una temperatura que permita obtener la deshidratación de la alúmina hidratada de partida.

10 También puede prepararse, de acuerdo con la invención, una alúmina monolítica cristalizada en forma de alúmina  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\kappa'$  o  $\alpha$  por calentamiento de la alúmina hidratada citada anteriormente a una temperatura adecuada. Se entiende, en este caso, por temperatura adecuada, una temperatura que permite obtener la fase cristalina en cuestión. El experto en la materia puede determinar fácilmente esta temperatura por técnicas tales como el análisis por difracción de rayos X, seleccionándose la temperatura adecuada cuando los picos relativos a la fase cristalina deseada aparecen sobre el diagrama por difracción de rayos X.

15 Generalmente, la temperatura de calentamiento para obtener alúminas anhidras puede ser, por ejemplo, de 200 a aproximadamente 850°C para una alúmina amorfa, de aproximadamente 850 a aproximadamente 1100°C para una alúmina  $\gamma$ , de aproximadamente 1100°C a aproximadamente 1200°C para una alúmina  $\theta$ , superior a 1200°C para una alúmina  $\alpha$ .

20 De esta manera puede obtenerse una alúmina cristalizada en forma  $\gamma$  cuya masa volumétrica puede variar de  $10 \cdot 10^{-2}$  a  $50 \cdot 10^{-2} \text{ g.cm}^{-3}$ , con una porosidad elevada del orden de 90% y una superficie específica que puede variar de 100 a más de  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ .

25 De esta manera puede obtenerse una alúmina cristalizada en forma  $\alpha$  cuya masa volumétrica puede variar de  $20 \cdot 10^{-2}$  a  $200 \cdot 10^{-2} \text{ g.cm}^{-3}$ , con una porosidad que varía de 10% a 80%.

30 Sin embargo, la masa volumétrica y la porosidad del monolito, para las diversas alúminas anhidras presentadas anteriormente, dependen de la temperatura y del tiempo de calentamiento, acompañándose estos tratamientos térmicos de una disminución del tamaño del monolito, conservando al mismo tiempo la forma del producto de partida. En función de los criterios investigados, el experto en la materia puede fijar fácilmente estos parámetros.

35 De esta manera, gracias a estos procedimientos, se obtienen alúminas monolíticas porosas amorfas o cristalizadas en diferentes formas alotrópicas, teniendo dichas alúminas una estructura porosa similar al producto de partida, en la medida en que la estructura porosa de la alúmina hidratada de partida subsista durante los tratamientos térmicos. También debe observarse, que con la temperatura de calentamiento, el tamaño de los granos constitutivos de la alúmina aumenta lo mismo que la densidad, mientras que la superficie específica disminuye. Estas alúminas cristalizadas ultraporosas pueden impregnarse por una fase líquida o gaseosa. De esta manera pueden insertar en su interior diversas especies químicas tales como óxidos, polímeros, productos carbonados o metales divididos, y someterlos a un tratamiento térmico opcional para formar, por ejemplo, catalizadores, aislantes térmicos o fónicos, matrices de confinamientos nucleares o de transmutación de radioelementos, materiales refractarios con propiedades específicas, ventanas transparentes a la radiación infrarroja, membranas de filtración.

45 Los procedimientos de preparación de alúminas de tipo  $\gamma$  o  $\theta$ , denominadas << alúminas de transición >>, pueden comprender una etapa complementaria anterior a la etapa de calentamiento, estando dicha etapa complementaria destinada a garantizar una estabilización de dichas alúminas cristalizadas, particularmente a temperaturas de 1200 a 1430°C, campo de temperatura en el que habitualmente se forma la fase  $\alpha$ . Adicionalmente, esta estabilización permite conservar, a esas temperaturas, las fibras o las partículas de talla nanométrica.

50 De esta manera, el procedimiento de fabricación de alúminas cristalizadas del tipo formulado anteriormente, es decir del tipo  $\gamma$  o  $\theta$ , puede comprender, adicionalmente, antes de la etapa de calentamiento, una etapa preliminar de exposición de la alúmina hidratada, preparada de acuerdo con el procedimiento de la invención formulado anteriormente, a vapores de al menos un precursor de óxido a una temperatura sensiblemente ambiente.

55 Por ejemplo, estos precursores de óxidos pueden ser precursores de sílice, tales como el tetraetoxisilano y el trimetiletoxisilano. También puede obtenerse así, para esas alúminas de transición, después del calentamiento, una tasa de sílice de 2 a 3% en masa, contribuyendo de esta manera a estabilizar dichas alúminas.

60 El procedimiento de fabricación de alúminas cristalizadas  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\kappa'$  o  $\alpha$  puede comprender, adicionalmente, antes de la etapa de calentamiento, una etapa de exposición de la alúmina hidratada a vapores ácidos o básicos a una temperatura sensiblemente ambiente. Por ejemplo, los vapores ácidos son vapores de ácido clorhídrico.

65 Los vapores básicos pueden ser vapores amoniacales.

- El tratamiento por vapores ácidos o básicos se traduce por la aparición de cloruro de aluminio hidratado con el ácido clorhídrico o dihidróxido de aluminio con el amoniaco. Estos tratamientos contribuyen a modificar las temperaturas de aparición de diversas fases de alúmina. Por ejemplo, después de un tratamiento ácido, las variedades de alúminas de transición  $\kappa$  y  $\kappa'$  aparecen entre 800 y 980°C y la fase  $\alpha$  se forma a partir de 1000°C. Por ejemplo,
- 5 después del tratamiento amoniacal, la variedad  $\delta$  se obtiene entre 800 y 1000°C, la variedad  $\theta$  a aproximadamente 1000°C. Después del calentamiento de los monolitos tratados con el amoniaco, a temperaturas de 300 y 800°C, la superficie específica aumenta fuertemente para alcanzar valores de 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> con una superficie microporosa de más de 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Esta importante microporosidad es interesante, particularmente para aplicaciones de catálisis.
- 10 La presente invención también tiene por objeto un procedimiento de preparación de un aluminato monolítico preparado a partir de alúminas hidratadas, alúminas anhidras amorfas y/o anhidras cristalizadas obtenidas de acuerdo con uno de los procedimientos formulados anteriormente.
- Se precisa que, de acuerdo con la invención, por aluminato se entiende un óxido que comprende, en su red cristalina, además del oxígeno al menos dos elementos metálicos uno de ellos el aluminio.
- 15 Este procedimiento comprende sucesivamente:
- d) una etapa de impregnación de una alúmina con al menos un compuesto que comprende uno o varios elementos metálicos a introducir en el aluminio, para formar el aluminato, preparándose dicha alúmina por uno de los procedimientos anteriormente descritos;
- 20 e) una etapa de descomposición por calentamiento del compuesto introducido en d) seguida de una etapa de formación del aluminato por calentamiento.
- 25 El compuesto seleccionado puede ser, por ejemplo, tetraetoxisilano, para formar aluminosilicatos tales como la mullita (por ejemplo de fórmula 2SiO<sub>2</sub>-3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El compuesto seleccionado puede ser sales de elementos metálicos para formar, por ejemplo, espinelas, tales como las que responden a la fórmula MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o para formar granates tales como los que responden a la fórmula Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.
- 30 De acuerdo con la invención, la sal del elemento metálico puede seleccionarse del grupo constituido por los nitratos o cloruros de magnesio, titanio, hierro, cobalto, cobre, níquel, itrio, actínidos, lantánidos y mezclas de los mismos.
- Las temperaturas adecuadas necesarias, por un lado, para la descomposición de los compuestos que comprenden el elemento (o elementos) metálico a introducir en el aluminio y por otro lado para la introducción de dicho elementos (o elementos) metálico en la red de la alúmina, para formar el aluminato, pueden determinarse fácilmente por el experto en la materia por difracción de rayos X, como ya se ha formulado anteriormente.
- 35 Por ejemplo, la etapa de descomposición del compuesto que comprende el elemento (o elementos) metálico a introducir en el aluminio para formar el aluminato, se efectúa al aire a una temperatura sensiblemente igual a 500°C y la etapa de formación del aluminato que consiste, en una introducción en la red de la alúmina de elementos metálicos liberados por la descomposición de dicho compuesto, puede efectuarse al aire, por ejemplo por calentamiento a una temperatura que varía de 700 a 1400°C.
- 40 Dichos aluminatos encuentran sus aplicaciones en numerosos campos, tales como, aislamiento térmico o fónico, catálisis, almacenamiento de residuos nucleares o la elaboración de dianas de transmutación de radioelementos, materiales refractarios con propiedades específicas, ventanas transparentes a la radiación infrarroja, membranas.
- La presente invención también tiene por objeto la preparación de materiales compuestos basados en alúminas amorfas y/o cristalizadas y/o aluminatos, preparados de acuerdo con los procedimientos formulados anteriormente.
- 50 De esta manera, de acuerdo con la invención, el procedimiento de preparación de un material compuesto que comprende una alúmina y/o un aluminato, tal como se ha preparado anteriormente, y al menos otro compuesto y/o elemento, comprende sucesivamente las siguientes etapas:
- 55 f) una etapa de impregnación de la alúmina y/o del aluminato con al menos un precursor de otro (u otros) compuesto y/o elemento (o elementos);
- 60 g) una etapa de formación de dicho compuesto (o compuestos) y/o elemento (o elementos), formando el compuesto (o compuestos) y/o el elemento (o elementos), al final de esta etapa con la alúmina y/o el aluminato, el material compuesto.
- El otro compuesto que puede formar un material compuesto con una alúmina y/o un aluminato, obtenidos de acuerdo con un procedimiento de la invención, puede seleccionarse del grupo constituido por cerámicas, metales, polímeros y mezclas de éstos.
- 65

Un elemento que puede formar un material compuesto con una alúmina y/o un aluminato obtenidos de acuerdo con un procedimiento de la invención puede ser carbono elemental, pudiendo seleccionarse dicho carbono elemental del grupo constituido por grafito, carbono pirolítico, carbono vítreo y mezclas de estos.

5 Como ejemplo, el precursor del compuesto, cuando el otro compuesto es una cerámica, puede ser una sal del elemento metálico seleccionada de un grupo constituido por metatungstato de sodio, de amonio, oxiclورو de circonio, nitrato de calcio, de itrio, de actínidos, de lantánidos, de magnesio, de cobre, de hierro, de cobalto, de níquel, oxalato de titanilo diamónico, cloruro de titanio, de bario y mezclas de estos.

10 Generalmente la etapa de formación de la cerámica correspondiente a estas sales, puede realizarse al aire, por calentamiento de dichos precursores a una temperatura de 400°C a 800°C. El calentamiento sirve, por un lado, para descomponer las sales, liberando así elementos metálicos y por otro lado para oxidar dichos elementos metálicos. Por ejemplo, cuando la sal es oxiclورو circonio, la etapa de calentamiento permite obtener una cerámica del tipo circonio ZrO<sub>2</sub>. Esta cerámica forma así con la alúmina y/o el aluminato un material compuesto.

15 Dichos materiales compuestos pueden encontrar su aplicación en numerosos campos, tales como aislamiento térmico o fónico, catálisis, almacenamiento de residuos nucleares o la elaboración de dianas de transmutación de radioelementos, materiales refractarios con propiedades específicas, ventanas transparentes a la radiación infrarroja, membranas.

20 Como ejemplo, cuando el otro compuesto es un metal, el precursor del compuesto puede ser una sal del elemento metálico seleccionada de un grupo constituido por nitratos de hierro, de cobalto, de cobre, de níquel, de plomo, de estaño, de cinc, de tungsteno, de molibdeno, metatungstato de sodio, de amoníaco, sales de metales nobles (plata o paladio, platino, rodio, iridio, rutenio) y mezclas de estos.

25 La etapa de formación del metal, que se introduce en la composición del material compuesto, comprende una etapa de descomposición de la sal (o sales) del elemento metálico que se efectúa al aire a una temperatura sensiblemente igual a 500°C de manera que al final de esta etapa se obtiene un producto final del óxido metálico correspondiente al elemento metálico o a una temperatura de 800 a 1200°C seguido de una etapa de reducción por calentamiento de dicho óxido metálico para obtener el metal.

30 Cuando la etapa de descomposición se efectúa en un intervalo de temperatura de 800 a 1200°C, puede formarse un aluminato puro, por reacción entre la alúmina y el óxido metálico formado, particularmente de estructura en espinela o una mezcla de óxidos metálicos y de aluminato o de alúmina y de aluminato en función de las proporciones molares alúmina/óxidos insertadas.

35 La etapa de reducción, destinada a garantizar la reducción del óxido metálico que proviene de la sal o del aluminato eventualmente formado, puede contemplarse por acción de un reductor seleccionado de un grupo constituido por el hidrógeno o el monóxido de carbono, a una temperatura adecuada que varía, preferentemente, de 500 a 1200°C.

40 La ventaja que se consigue con dicho procedimiento es que se accede a materiales compuestos particularmente por tratamiento a temperaturas menos elevadas a las habitualmente necesarias para realizar la reacción en estado sólido con polvos clásicos. De hecho, teniendo en cuenta particularmente los tamaños nanométricos de los granos constitutivos de las alúminas preparadas de acuerdo con la invención, estos últimos presentan una reactividad extremadamente elevada.

45 Dichos materiales compuestos pueden encontrar su aplicación en numerosos campos, tales como catálisis, magnetismo, particularmente para aplicaciones de altas frecuencias y mas generalmente, cualquier propiedad inducida por la dispersión de partículas metálicas finas sobre un material sólido química o térmicamente estable.

50 En lo que respecta a materiales compuestos de acuerdo con la invención con polímeros, el precursor polimérico puede ser un monómero o una mezcla de monómeros, siendo la etapa de formación de polímero una etapa clásica de polimerización.

55 Como ejemplo, como monómero puede citarse uno seleccionado del grupo constituido por estireno, anilina, isopreno, etileno, cloruro de vinilo, butadieno y mezclas de estos.

60 En lo que respecta a materiales compuestos de acuerdo con la invención con carbono elemental, el precursor de dicho carbono puede ser un hidrocarburo, consistiendo la etapa de formación del carbono elemental en un craqueo térmico.

Debe observarse, que de acuerdo con la invención, por carbono elemental, se entiende carbono que puede estar en forma de grafito, carbono pirolítico, carbono amorfo, carbono vítreo y mezclas de éstos.

65 Dichos materiales pueden encontrar su aplicación en numerosos campos tales como refuerzo y estabilización de materias plásticas, aislamiento térmico o fónico, catálisis, aplicaciones de nanotubos o fibras tales como las de

carbono.

La invención se va a describir ahora con referencia a los siguientes ejemplos proporcionados a modo ilustrativo y no limitativo.

5

### **Exposición detallada de modos de realización particulares**

#### Ejemplo 1

10 Este ejemplo ilustra la preparación de una alúmina monolítica hidratada.

El material de partida es una placa de aluminio de 1 mm de espesor, con una pureza de 99,99%.

15 En primer lugar, la superficie metálica se prepara limpiando con un disolvente (acetona, alcohol) o un detergente, para eliminar las materias orgánicas y por decapado mecánico por abrasión bajo una corriente de agua de la capa de pasivación de la alúmina. A continuación la superficie se aclara con agua permutada y se mantiene recubierta por una película de agua.

20 En segundo lugar, la superficie preparada de esta manera se recubre con una amalgama de mercurio líquido que contiene un 40% atómico de plata frotando la superficie con la amalgama líquida previamente preparada.

25 A continuación, la superficie recubierta se fija sobre un bloque metálico enfriado por una circulación de agua a 15°C que proviene de un criostato. La superficie se expone al aire atmosférico con una tasa de humedad de 50% a temperatura ambiente de 20°C. La reacción de oxidación comienza inmediatamente por la aparición instantánea de una capa translúcida visible a simple vista después de algunos segundos. A continuación, esta capa continúa creciendo en forma de un monolito perpendicular a la placa de aluminio a una velocidad de 5 mm por hora. Después de cuatro días de crecimiento, se obtiene un monolito de casi un metro que responde a la fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### Ejemplo 2

30 Este ejemplo también ilustra la preparación de una alúmina monolítica hidratada, de acuerdo con otro modo de realización.

El material de partida es una placa de aluminio de 1 mm de espesor, con una pureza de 99,99%.

35 En primer lugar, la superficie metálica se limpia usando un disolvente como en el ejemplo 1, para eliminar las materias orgánicas, después se sumerge en una solución ácida o básica, tal como una solución de sosa o de ácido clorhídrico durante, algunos minutos para eliminar la capa de alúmina pasivante, después se aclara con agua permutada o destilada sin secado posterior.

40 En segundo lugar, la superficie de aluminio se pone a remojo sucesivamente durante algunos minutos en una solución de sal de mercurio, más concretamente una solución de nitrato de mercurio que tiene una concentración comprendida entre 0,05 y 0,1 mol/l y después en una solución de sal de plata, más concretamente de nitrato de plata de concentración comprendida entre 0,001 y 0,03 mol/l.

45 La etapa de exposición se realiza en las mismas condiciones que las del ejemplo 1.

Al final de este ejemplo se obtiene una alúmina monolítica hidratada de fórmula global  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de una alúmina monolítica hidratada de acuerdo con otro modo de realización.

55 Se sigue el mismo modo operativo que en el ejemplo 2, salvo que la etapa de recubrimiento con la amalgama del mercurio líquido se desarrolla en una sola etapa, poniendo a remojo la superficie a tratar en una solución que contiene las dos sales.

Al final de este ejemplo se obtiene una alúmina monolítica hidratada de fórmula global  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de monolitos manométricos de alúmina amorfa anhidra.

65 En este ejemplo, como producto de partida se utiliza la alúmina hidratada preparada de acuerdo con el ejemplo 1, 2 ó 3. Se calienta dicha alúmina a una temperatura de 200 a 870°C.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación de monolitos de alúmina  $\gamma$ .

- 5 En este ejemplo, como producto de partida se utiliza la alúmina hidratada preparada de acuerdo con el ejemplo 1, 2 ó 3.

Se calienta dicho alúmina al aire a temperaturas comprendidas entre 870°C y 1100°C, para obtener una alúmina monolítica cristalizada en forma  $\gamma$ .

10

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la preparación de monolitos de alúmina  $\theta$ .

- 15 En este ejemplo, como producto de partida se utiliza la alúmina hidratada preparada de acuerdo con el ejemplo 1, 2 ó 3.

Se calienta dicha alúmina al aire a temperaturas comprendidas entre 1100°C y 1200°C, para obtener una alúmina monolítica cristalizada en forma  $\theta$ .

20

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la preparación de monolitos de alúmina  $\alpha$ .

- 25 En este ejemplo, como producto de partida se utiliza la alúmina hidratada preparada de acuerdo con el ejemplo 1, 2 ó 3.

Se calienta dicha alúmina al aire a temperaturas superiores a 1200°C, para obtener una alúmina monolítica cristalizada forma  $\alpha$ .

30

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra la preparación de monolitos de alúminas  $\gamma$  o  $\theta$  estabilizadas.

- 35 En este ejemplo, como producto de partida se utiliza la alúmina hidratada preparada de acuerdo con los ejemplos 1 ó 2 ó 3. Se pone este producto en presencia de vapores de trimetiletoxisilano (TMES) en un recipiente cerrado o usando una circulación continua de vapores de TMES. La duración del tratamiento realizado a una temperatura próxima a la temperatura ambiente, es de 10 a 120 minutos.

- 40 Después de eliminar el exceso de TMES por secado con una estufa a 100°C, las alúminas se calcinan a temperaturas comprendidas entre 870°C y 1420°C.

La fase  $\gamma$  se obtiene por calentamientos de 870 a 1300°C. La fase  $\theta$  se obtiene por calentamientos de 1300°C a 1420°C. Las alúminas monolíticas  $\theta$  obtenidas de esta manera pueden experimentar, sin daños, las condiciones de preparación habituales de catalizadores y en particular la impregnación por soluciones acuosas conservando la integridad del monolito. Estos monolitos contienen de 3 a 10% en masa de sílice.

45

Ejemplo 9

- 50 Este ejemplo ilustra la preparación de monolitos de aluminatos por ejemplo de mullita.

En este ejemplo, como material de partida se utiliza la alúmina hidratada preparada de acuerdo con el ejemplo 1, 2 ó 3. Se pone este producto en presencia de vapores de tetraetoxisilano (TEOS) en un recipiente cerrado o usando una circulación continua de vapores de TEOS. La duración del tratamiento, realizado a una temperatura próxima a la temperatura ambiente, está comprendida entre 1 y 6 días.

55

Después de eliminar el exceso de TEOS por secado con una estufa a 100°C, los monolitos se calcinan a temperaturas comprendidas entre 980 y 1400°C, para obtener el aluminato adecuado.

60

Ejemplo 10

Este ejemplo ilustra la preparación de monolitos de aluminatos, por ejemplo de aluminato de magnesio de estructura de espinela.

- 65 En este ejemplo, como material de partida se utiliza una alúmina preparada de acuerdo con el ejemplo 6, 7 u 8. El

material de partida se impregna con una solución acuosa de nitrato de magnesio por inmersión de dicho material en dicha solución o por infiltración de dicha solución en dicho material. El control de la concentración de la solución de sal y la cantidad de impregnaciones permite obtener en la estequiometría deseada para obtener el compuesto  $MgAl_2O_4$ .

5 A continuación, la alúmina impregnada de esta manera se calienta a una temperatura de 700 a 1000°C con objeto de descomponer la sal metálica y de formar, por inserción de los elementos Mg en la red de la alúmina, el compuesto de estructura de espinela.

#### 10 Ejemplo 11

Este ejemplo ilustra la preparación de monolitos de un material compuesto de aluminio de alúmina o de aluminato con un compuesto de cerámica, como por ejemplo el óxido de circonio estabilizado con itrio.

15 En este ejemplo, como producto de partida se utiliza una alúmina o un aluminato preparado de acuerdo con el ejemplo 6, 7, 8, 9 ó 10. El material de partida se impregna con una solución acuosa de oxiclورو de circonio y de cloruro de itrio por inmersión de dicho material en dicha solución o por infiltración de dicha solución en dicho material. El control de la concentración de la solución de sales y la cantidad de impregnaciones permite obtener la composición de óxido deseada. Esta puede variar de menos de 1% a más de 80% de masa.

20 A continuación, la alúmina o el aluminato impregnados de esta manera, se calienta a una temperatura comprendida entre 700 y 1300°C con objeto de descomponer la sal metálica y de formar la circonia estabilizada.

#### 25 Ejemplo 12

Este ejemplo ilustra preparación de un material compuesto de alúmina o de aluminato (que contiene eventualmente otro óxido) con un metal, por ejemplo, níquel.

30 En este ejemplo, como material de base se utiliza una alúmina o un aluminato preparado de acuerdo con el ejemplo 6, 7, 8, 9 y 10.

La alúmina o el aluminato se impregna con una solución de nitrato de níquel por inmersión de dicha alúmina o aluminato (que contiene eventualmente otro óxido) en dicha solución o por infiltración de dicha solución dentro de la alúmina o del aluminato o del compuesto con otro óxido.

35 El control de la concentración de la solución de sal y la cantidad impregnaciones permite obtener la estequiometría deseada. Esto puede variar de menos de 1% a más de 80% en masa del metal contenido del compuesto.

40 A continuación, la alúmina impregnada de esta manera se calienta a una temperatura de 400 a 500°C con objeto de descomponer la sal metálica, y después se somete a una reducción con  $H_2$  o  $CO$  a una temperatura de 500 a 800°C.

#### Ejemplo 13

45 Este ejemplo ilustra la preparación de un material compuesto de alúmina o de aluminato (que contiene eventualmente otro óxido y/o un metal) como un polímero, tal como el poliestireno.

50 En este ejemplo como material de base se utiliza una alúmina o un aluminato de acuerdo con el ejemplo 6, 7, 8, 9 y 10. El material de base se impregna con un estireno líquido. Este se ha preparado por lavado por una solución de hidróxido de sodio, se ha aclarado, secado y después se ha añadido peróxido de benzoilo. La polimerización del material se efectúa en una estufa a 80°C durante más de 24 horas.

#### Ejemplo 14

55 Este ejemplo ilustra la preparación de un material compuesto de alúmina o de aluminato (que contiene eventualmente otro óxido y/o un metal) con un producto carbonado, por ejemplo nanotubos de carbono.

60 En este ejemplo, como material de base se utiliza una alúmina o un aluminato o un compuesto preparado de acuerdo con los ejemplos 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12. El material de base se trata con un gas tal como acetileno, etileno, propileno o metano que, mediante craqueo térmico entre 500 y 1200°C proporciona nanotubos de carbono.

#### **Referencias bibliográficas**

[1] : Kolloid-Z, 2, 1908, 11

65 [2] : J.Markel *et al* dans J.of non Crystalline Solids, 180 (1994), 32

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una alúmina hidratada monolítica, comprendiendo sucesivamente dicho procedimiento las siguientes etapas:
- 5 a) decapado de una superficie de una pieza de aluminio o de una aleación de aluminio;
- b) recubrimiento de dicha superficie por una amalgama de mercurio que comprende al menos un metal noble; y
- 10 c) exposición de dicha superficie recubierta obtenida en b) a una atmósfera oxidante húmeda.
2. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, adicionalmente, una etapa de enfriamiento de dicha superficie, aplicándose dicha etapa simultáneamente en la etapa de exposición c).
- 15 3. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la etapa de enfriamiento se realiza por medio de un sistema de evacuación de calor unido directamente a la superficie obtenida en b).
4. Procedimiento de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende, adicionalmente, al menos una etapa de regeneración de la superficie recubierta de amalgama, consistiendo dicha etapa de regeneración en eliminar la amalgama anteriormente depositada y después en redepositar una amalgama tal como se define en la reivindicación 1 y exponer de nuevo la superficie nuevamente recubierta a una atmósfera oxidante húmeda.
- 20 5. Procedimiento de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la superficie de aluminio es una superficie que tiene un contenido de aluminio de 99,99 a 99,999% en masa.
- 25 6. Procedimiento de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el metal noble incluido en la amalgama se selecciona del grupo constituido por plata, oro, paladio, platino, rodio, iridio, rutenio y mezclas de estos.
- 30 7. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el metal noble es la plata.
8. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la amalgama de mercurio presenta una cantidad de plata que varía de 1 a 43% atómico de plata, preferentemente igual a sensiblemente 40%.
- 35 9. Procedimiento de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa de recubrimiento b) se realiza por depósito directo de la amalgama en forma líquida sobre la superficie a recubrir.
- 40 10. Procedimiento de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa de recubrimiento se realiza por depósito de una sal de mercurio y de al menos una sal de metal noble directamente sobre la superficie, formándose la amalgama directamente sobre dicha superficie.
- 45 11. Procedimiento de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la atmósfera oxidante es el aire.
12. Procedimiento de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la atmósfera oxidante húmeda es tal que presenta una tasa de humedad que varía de 20% a 99,99%.
- 50 13. Procedimiento de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la etapa de exposición c) se efectúa a una temperatura sensiblemente ambiente.
14. Procedimiento de preparación de una alúmina anhidra amorfa monolítica, que comprende una etapa de calentamiento, a una temperatura adecuada, de la alúmina hidratada preparada por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 55 15. Procedimiento de preparación de una alúmina monolítica cristalizada en forma  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\kappa'$  o  $\alpha$  que comprende una etapa de calentamiento, a una temperatura adecuada, de la alúmina hidratada preparada por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 60 16. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 15, que cuando la alúmina es del tipo  $\gamma$  o  $\theta$ , antes de la etapa de calentamiento, comprende una etapa de exposición de la alúmina hidratada, preparada por un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, a vapores de al menos un precursor de óxido a una temperatura sensiblemente ambiente.
- 65 17. Procedimiento de preparación, de acuerdo con la reivindicación 16, en el que el, al menos uno, precursor de óxido es un precursor de sílice.

18. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el, al menos uno, precursor de sílice se selecciona del grupo constituido por tetraetoxisilano y trimetiletoxisilano.
- 5 19. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 15, que adicionalmente, cuando la alúmina es del tipo  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\kappa'$  o  $\alpha$ , antes de la etapa de calentamiento, comprende una etapa de exposición de la alúmina hidratada preparada por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 al 13, a vapores ácidos o básicos a una temperatura sensiblemente ambiente.
- 10 20. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 19, en el que los vapores ácidos son vapores de ácido clorhídrico.
21. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 19, en el que los vapores básicos son vapores amoniacales.
- 15 22. Procedimiento de preparación de un aluminato monolítico que comprende sucesivamente:
- d) una etapa de impregnación de una alúmina con al menos un compuesto que comprende uno o varios elementos metálicos a introducir en dicha alúmina, para formar el aluminato, preparándose dicha alúmina por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21; y
- 20 e) una etapa de descomposición por calentamiento de dicho compuesto introducido en d) seguido de una etapa de formación del aluminato por calentamiento.
- 25 23. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 22, en el que el compuesto que comprende el elemento (o elementos) metálico a introducir es el tetraetoxisilano.
24. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 22, en el que el compuesto que comprende el elemento (o elementos) metálico a introducir es una sal del elemento metálico seleccionada del grupo constituido por nitratos o cloruros de magnesio, de titanio, de hierro, de cobalto, de cobre, de níquel, de itrio, de actínidos, de lantánidos y mezclas de estos.
- 30 25. Procedimiento de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, en el que la etapa de descomposición del compuesto seleccionado se efectúa al aire por calentamiento a una temperatura sensiblemente igual a 500°C.
- 35 26. Procedimiento de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 25, en el que la etapa de formación del aluminato se efectúa al aire por calentamiento a una temperatura que varía de 700 a 1400°C.
- 40 27. Procedimiento de preparación de un material compuesto que comprende una alúmina y/o un aluminato y al menos otro compuesto y/o elemento, obteniéndose dicha alúmina por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, obteniéndose dicho aluminato por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 26, comprendiendo sucesivamente dicho procedimiento las siguientes etapas:
- 45 f) una etapa de impregnación de la alúmina y/o del aluminato con al menos un precursor de dicho (o dichos) otro compuesto (o compuestos) y/o elemento (o elementos);
- g) una etapa de formación de dicho (o dichos) compuesto (o compuestos) y/o elemento (o elementos), formando el compuesto (o compuestos) y/o el elemento (o elementos) al final de esta etapa con la alúmina y/o el aluminato el material compuesto.
- 50 28. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 27, en el que el otro compuesto se selecciona del grupo constituido por cerámicas, metales, polímeros y mezclas de estos.
- 55 29. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 27, en el que elemento es carbono elemental.
30. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 29, en el que el carbono elemental se selecciona de un grupo constituido por grafito, carbono pirolítico, carbono vítreo y mezclas de estos.
- 60 31. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 28, en el cual, cuando el otro compuesto es una cerámica, el precursor de ese compuesto es una sal del elemento metálico seleccionada de un grupo constituido por metatungstato de sodio, de amonio, oxiclورو de circonio, nitrato de calcio, de itrio, de actínidos, de lantánidos, de magnesio, de cobre, de hierro, de cobalto, de níquel, oxalato de titanilo diamónico, cloruro de titanio, de bario u mezclas de estos.
- 65 32. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 28 ó 31, en el que la etapa de formación de la

cerámica se efectúa al aire por calentamiento de dichos precursores a una temperatura de 400 a 800°C.

- 5 33. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 28, en el cual, cuando el otro compuesto es un metal, el precursor de ese compuesto es una sal del elemento metálico seleccionada de un grupo constituido por nitratos de hierro, de cobalto, de cobre, de níquel, de plomo, de estaño, de cinc, de tungsteno, de molibdeno, metatungstato de sodio, de amoníaco, sales de metales nobles (plata o paladio, platino, rodio, iridio, rutenio) y mezclas de estos.
- 10 34. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 33, en el que la etapa de formación del metal comprende una etapa de descomposición de una sal (o sales) del elemento metálico que se efectúa al aire a una temperatura sensiblemente igual a 500°C o a una temperatura de 800 a 1200°C, en el que al final de esta etapa se obtiene un óxido metálico, seguido de una etapa de reducción por calentamiento de dicho óxido metálico para obtener el metal.
- 15 35. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 34, en el que la etapa de reducción se efectúa por acción de un reductor seleccionado de un grupo constituido por hidrógeno, monóxido de carbono, a una temperatura adecuada que varía preferentemente de 500 a 1200°C.
- 20 36. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 28, en el que, cuando el otro compuesto es un polímero, el precursor de ese compuesto es un monómero o una mezcla de monómeros.
37. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 36, en el que el monómero se selecciona de un grupo constituido por estireno, anilina, isopreno, etileno, cloruro de vinilo, butadieno y mezclas de estos.
- 25 38. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicaciones 36 ó 37, en el que la etapa de formación del polímero consiste en una etapa de polimerización.
- 30 39. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 29 ó 30, en el cual, cuando elemento es carbono elemental, el precursor de ese elemento es un hidrocarburo.
40. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 39, en el que la etapa de formación del carbono elemental consiste en un craqueo térmico.