

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 515**

21 Número de solicitud: 201231192

51 Int. Cl.:

**C04B 35/584** (2006.01)

**C04B 35/624** (2006.01)

**C04B 38/00** (2006.01)

**B01J 21/06** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**25.07.2012**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**25.02.2014**

Fecha de la concesión:

**03.12.2014**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**11.12.2014**

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)  
Serrano, 117  
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**SAUGAR FERNÁNDEZ, Ana Isabel y  
PÉREZ PARIENTE, Joaquín**

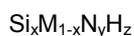
74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

54 Título: **Compuestos relacionados con la diimida de silicio, método de obtención, y su aplicación en la preparación de un material poroso amorfo**

57 Resumen:

Compuestos relacionados con la diimida de silicio, método de obtención, y su aplicación en la preparación de un material poroso amorfo. La presente invención se refiere a un compuesto de fórmula general:



donde M se refiere al menos a un elemento del grupo formado por germanio, aluminio y galio; x está comprendido entre 0 y 0.5; y está comprendido entre 2 y 4; y z está comprendido entre 2 y 8; dicho compuesto conteniendo enlaces entre los átomos de silicio y átomos de nitrógeno y entre el elemento M y los átomos de nitrógeno. Asimismo, la presente invención se refiere a un método de obtención del compuesto mediante reacción de amonólisis con los compuestos precursores en líquido iónico y amoniaco gaseoso a una temperatura comprendida entre -15°C y 200°C. Otro objeto de la invención es el método de preparación de un material poroso amorfo a partir del compuesto descrito, así como el propio material y sus múltiples usos.

ES 2 444 515 B1

## DESCRIPCIÓN

**COMPUESTOS RELACIONADOS CON LA DIIMIDA DE SILICIO, MÉTODO DE OBTENCIÓN, Y SU APLICACIÓN EN LA PREPARACIÓN DE UN MATERIAL POROSO AMORFO**

5

**Campo de la invención**

La presente invención se encuadra en diversos sectores de aplicación, entre los que se encuentran el sector químico en general, el cerámico y el de los materiales luminiscentes. En el primer caso, estos materiales pueden utilizarse de dos maneras distintas. En primer lugar, como catalizadores para la síntesis de un muy amplio conjunto de compuestos químicos de alto valor añadido, debido a que contienen centros básicos que por sí mismos son capaces de catalizar reacciones químicas. En segundo lugar, pueden utilizarse como soportes de catalizadores, por ejemplo como soporte de nanopartículas de metales nobles, que son capaces de dar lugar a reacciones bifuncionales, en las que tanto el soporte con sus centros catalíticos básicos como el metal soportado intervendrían en la reacción catalítica. Asimismo, podrían utilizarse en la preparación de membranas para la filtración de gases y líquidos o como fase estacionaria para cromatografía.

En lo que respecta al sector cerámico, podrían utilizarse como precursores de los correspondientes nitruros, tales como nitruro de silicio o nitruro de aluminio, de alta superficie específica y pequeño tamaño de cristal.

Los materiales descritos en la presente invención también podrían utilizarse como base la preparación de materiales luminiscentes, mediante su adecuada combinación con metales pertenecientes a los grupos de los metales alcalinos, alcalinotérreos o a las tierras raras.

**Estado de la técnica**

Los materiales inorgánicos porosos basados en redes que contienen enlaces entre átomos de silicio y átomos de oxígeno, y que también pueden contener átomos de aluminio, de los que los silicatos microporosos cristalinos como las zeolitas serían los ejemplos más conocidos, tienen una gran aplicación como catalizadores, adsorbentes selectivos o intercambiadores iónicos en numerosos sectores industriales. Las propiedades de este tipo de materiales están determinadas por la naturaleza del enlace entre los átomos de silicio, y eventualmente también aluminio, y los átomos de oxígeno que conforman la estructura. Las redes de ese tipo de materiales están constituidas por tetraedros  $MO_4$ , en donde M representa un átomo de silicio o de aluminio, unidos entre sí a través de los átomos de oxígeno de los vértices, de tal manera que sus propiedades fisicoquímicas están determinadas por la naturaleza de los átomos que conforman la red, tanto los que se encuentran en coordinación tetraédrica, como el silicio y el aluminio, como las del oxígeno, que se enlaza a dos tetraedros. Así, la sustitución de átomos de oxígeno por átomos de nitrógeno, cuyas propiedades atómicas intrínsecas son muy diferentes a las del átomo de oxígeno, da lugar a compuestos con propiedades particulares que difieren de las de los compuestos basados en oxígeno. Por ese motivo, las propiedades fisicoquímicas de las diversas formas cristalinas de la sílice,  $SiO_2$ , por ejemplo, son muy distintas a la de un compuesto análogo como sería el nitruro de silicio,  $Si_3N_4$ . En efecto, aunque en ambos casos el átomo de silicio se encuentra en coordinación tetraédrica enlazado a cuatro átomos de oxígeno de los vértices de un tetraedro en el primer caso,  $[SiO_4]$ , o a cuatro de nitrógeno en el segundo, formando unidades  $[SiN_4]$ , en el primer caso cada átomo de oxígeno se comparte entre dos tetraedros, debido a la valencia (II) del oxígeno, mientras que en el caso del nitrógeno cada átomo de este elemento está compartido por tres tetraedros, debido a que es trivalente. A causa de esas diferencias químicas y estructurales, las propiedades del nitruro de silicio son muy diferentes de las del óxido de silicio, lo que hace que el primero tenga un campo de aplicación específico dentro de los materiales cerámicos que no tiene el óxido de silicio.

Desde el punto de vista de la estructura electrónica, el grupo formado por un átomo de nitrógeno enlazado a un átomo de hidrógeno, expresado de manera simplificada como  $[NH]$ , es isoelectrónico con el átomo de oxígeno, y posee dos valencias libres de las tres que posee el nitrógeno para enlazarse con otros átomos, por ejemplo átomos de silicio. Es decir, el grupo  $Si-[NH]-Si$  sería equivalente al grupo de átomos  $Si-O-Si$ , característico este último de la sílice y los diversos silicatos. De esta manera, se podrían obtener materiales que desde el punto de la organización de los enlaces químicos serían análogos a la sílice amorfa, pero que tendrían propiedades químicas muy distintas debido a la presencia del grupo  $[NH]$ . Este tipo de compuestos tendría una fórmula empírica general  $Si[NH]_2$ , análogo a la fórmula  $SiO_2$  en el caso de la sílice, en la que dos átomos de oxígeno habrían sido remplazados por dos grupos  $[NH]$ . Además, este tipo de materiales serían precursores del nitruro de silicio, ya que su tratamiento a muy alta temperatura provocaría el desprendimiento de amoniaco y su consiguiente transformación en nitruro de silicio  $Si_3N_4$ , en el que ya no existiría ningún átomo de hidrógeno unido a átomos de nitrógeno.

Se han descrito diferentes métodos para la preparación del compuesto  $Si[NH]_2$ , que se denomina diimida de silicio. Estos métodos están basados generalmente en la reacción entre un compuesto de silicio reactivo y amoniaco, en distintas condiciones de reacción. El ejemplo más antiguo (M. Persoz, Ann. Chim. Phys. 44 (1830) 315) consiste en la reacción entre haluros de silicio, en particular tetracloruro de silicio, con amoniaco, según la

reacción:



5 Aunque esta es una reacción aparentemente sencilla, hay que tener en cuenta que la síntesis de la diimida de silicio conlleva un proceso de polimerización de los átomos de silicio, ya que como se expuso anteriormente, la diimida de silicio contiene enlaces Si-N-Si que no existen en el tetracloruro de silicio, inicial, que es un compuesto molecular en el que sólo existen enlaces entre el átomo de silicio y cada uno de los cuatro átomos de cloro de la molécula. Ese proceso de polimerización es de extrema importancia, ya que afecta a las propiedades del material resultante, tales como el área superficial, el volumen de poro, la distribución de volumen de poro y sus propiedades químicas. En efecto, el proceso de formación de la diimida de silicio mediante la reacción entre un compuesto molecular que contenga silicio, tal como el tetracloruro de silicio, y el amoníaco, es análogo al proceso de formación de geles de sílice de que se produce cuando se hidrolizan, es decir, cuando se hacen reaccionar con agua, compuestos moleculares de silicio, tales como los haluros de silicio o alcóxidos, tales, como el tetraetoxisilano, procesos bien conocidos y que dan como resultado la obtención de materiales muy diversos caracterizados por poseer propiedades texturales, tales como área superficial y porosidad, que dependen del método particular con el que se obtuvieron.

20 La reacción descrita en la ecuación (1) se ha llevado a cabo en diferentes condiciones, por ejemplo mediante el empleo de disolventes orgánicos, según se describe en US 4,196.178 (1980) y en Mazdiyasi y Cooke, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 628, empleando este último n-hexano como disolvente. Estos procedimientos presentan además un problema añadido como es la separación del cloruro amónico formado en la reacción, que requiere el tratamiento del sólido con amoníaco líquido para disolver el cloruro amónico, dejando un residuo de diimida de silicio (Cornell, Lin y Philipp, NASA Technical Memorandum 102570, 1990).

25 Otros métodos para la formación de diimida de silicio conllevan el empleo de otros precursores distintos a los haluros de silicio, es decir, compuestos de silicio que también puedan reaccionar con amoníaco. Con esta finalidad, se ha descrito el empleo de tetraaminoalquil silanos, compuestos con la fórmula general  $\text{Si}(\text{NRR}')_4$ , siendo R un grupo orgánico (US 5,258,169 (1993)).

30 Se ha descrito en diversas publicaciones el empleo de la diimida de silicio como precursor para la síntesis de nitruro de silicio (Kaskel y col., Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 1675-1681); Lange, Wötting y Winter, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 1579-1597). Además de su interés como precursor para la síntesis de nitruro de silicio, la diimida de silicio tiene interés por sí misma como catalizador básico (Kaskel y Schlichte, J. Catal., 201 (2001) 270-274); como soporte de catalizadores metálicos (Cheng y col., Chem. Mater., 18 (2006) 5996-6005); como precursor en la preparación de membranas de filtración (Cheng y col., J. Membr. Sci., 280 (2006) 530-535); y en la preparación de materiales luminiscentes (Schlieper y col., Z. Anorg. Allg. Chem. 621 (1995) 1380; Zeuner y col., Chem. Mater. 21 (2009) 2467).

40 Un aspecto muy importante con vistas a la aplicación de la diimida de silicio en esos diversos campos lo constituyen sus propiedades texturales, es decir, su superficie específica, distribución y tamaño medio de poro, así como la naturaleza de los grupos funcionales que presenta. Respecto a este último aspecto, hay que tener en cuenta que la diimida de silicio no solo contiene grupos Si-NH-Si, en donde el grupo NH constituiría un centro activo de carácter básico capaz de catalizar reacciones típicamente catalizadas por bases, sino que además presenta una proporción variable de grupos terminales Si-NH<sub>2</sub> que también son centros básicos. Con el fin de controlar el tamaño de poro de los materiales resultantes del tratamiento térmico de la diimida de silicio, una etapa necesaria cuando se desea utilizar este material a temperaturas elevadas, como por ejemplo en catálisis, se ha utilizado como precursor compuestos de tipo aminosilanos, en particular tris(dimetilamino)sililamina [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub>, que se hace reaccionar con amoníaco en acetonitrilo y en presencia de diversas aminas de cadena larga, que actúan como modificadores del tamaño de poro (Farrusseng y col., Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 4204-4206). Los materiales así obtenidos calentados en una corriente de amoníaco a una temperatura de 550 °C son microporosos, con un diámetro de poro comprendido entre 11 y 16 Å. En esta misma línea, Rovai y col. (Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 2036-2038) reportan que cuando el mismo aminosilano descrito en la referencia anterior se calienta en presencia de amoníaco a 110 °C, se obtiene diimida de silicio con un área superficial muy pequeña, de solo 50 m<sup>2</sup>/g. Cuando este sólido se trata con ácido trifluorometanosulfónico se forman ciclosilazanos (compuestos cíclicos que contienen enlaces Si-N-Si), que tratados con amoníaco dan lugar a un gel similar a la diimida de silicio pero que contiene grupos metilo residuales, que hay que tratar en una corriente de amoníaco a 50 °C y 15 horas para la completa eliminación de esos grupos metilo y la obtención de un gel poroso de diimida de silicio. El mismo método ha sido utilizado por Roser y col., Microp. Mesop. Mater., 156 (2012) 196-201. También se han utilizado como compuestos de silicio de partida metilclorosilanos (Bradley y col., Adv. Mater., 10 (1998) 938-942; Vollmer y col., J. Mol. Cat. A: Chemical, 146 (1999) 87-96), que se hacen reaccionar en una primera etapa con amoníaco en un disolvente como el tetrahidrofurano para dar ciclosilazanos, que a continuación polimerizan mediante adición de cantidades catalíticas de hidruro de potasio y ioduro de metilo. El producto sólido así obtenido se trata en una corriente de amoníaco a 650 °C, y el material resultante es microporoso, con un diámetro medio de poro de 7 Å y una superficie de alrededor de 400 m<sup>2</sup>/g.

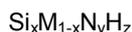
Kaskel y col. (Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 1675-1681) reportan que el tratamiento a una temperatura de al menos 800 °C de la mezcla resultante de la reacción (1), que se realiza con el objeto de eliminar el cloruro amónico y obtener sólidos que contengan menos del 2% de cloro, da lugar a productos sólidos mesoporosos no estequiométricos de silicio y nitrógeno. Sin embargo, estos materiales presentan un severo inconveniente para su empleo en catálisis, y es que contienen una cantidad muy reducida de grupos NH, debido a que los grupos NH que están coordinados a dos átomos de silicio, formando la agrupación Si-NH-Si, son activos en catálisis, mientras que la deshidrogenación de la diimida de silicio que se produce a alta temperatura según el procedimiento descrito por Kaskel y col. da lugar a la formación de compuestos que tienen el átomo de nitrógeno coordinado a 3 átomos de silicio, con lo que está fuertemente impedido para activar moléculas mediante mecanismos de catálisis básica. Este inconveniente no solo afecta al empleo de esos materiales como catalizadores, sino que también existiría para todas aquellas aplicaciones que requieran la presencia de una alta proporción de grupos NH en el material.

En definitiva, los procedimientos que se han descrito hasta ahora para la obtención de materiales porosos derivados de la diimida de silicio requieren el empleo de precursores de silicio costosos, con varias etapas de reacción y de separación de los productos intermedios formados, y además conducen generalmente a la formación de sólidos que en la mayoría de los casos son microporosos, es decir, poseen diámetros de poro menores de 2.0 nm, o bien son mesoporosos pero tienen el inconveniente de contener una pequeña proporción de grupos NH activos. Estos hechos suponen un grave inconveniente para su utilización como catalizadores, sobre todo en fase líquida y cuando se desea procesar moléculas de gran tamaño, debido a los problemas que esas moléculas voluminosas tienen para acceder a los centros activos del catalizador.

Por tanto, en base a los antecedentes expuestos, es un objetivo de la presente invención el proporcionar un nuevo método para la obtención de compuestos relacionados con la diimida de silicio porosa que no presente los inconvenientes de los métodos descritos anteriormente, en la que, además, una parte de los átomos de silicio está sustituida por átomos de otros elementos que también forman enlaces del tipo MN<sub>4</sub>, como por ejemplo el germanio, el aluminio y el galio. Es también un objetivo de la presente invención los materiales nanoporosos de alta área superficial obtenidos mediante el tratamiento térmico de esos compuestos en corriente de amoniaco a alta temperatura.

### **Descripción general de la invención**

La presente invención se refiere, en un primer objeto, a un compuesto de fórmula general:



donde M se refiere al menos a un elemento del grupo formado por germanio, aluminio y galio; x está comprendido entre 0 y 0.5; y está comprendido entre 2 y 4; y z está comprendido entre 2 y 8; dicho compuesto conteniendo enlaces entre los átomos de silicio y átomos de nitrógeno y entre el elemento M y los átomos de nitrógeno.

El compuesto descrito es un compuesto relacionado con la diimida de silicio, que se prepara mediante la reacción entre compuestos químicos precursores de los elementos que lo componen y amoniaco gas en un líquido iónico.

Así, un segundo objeto de la presente invención está constituido por un método de obtención del compuesto descrito anteriormente, caracterizado por que comprende la etapa de someter a reacción de amonolisis una mezcla de precursores de dicho compuesto que contienen los elementos M y Si en un líquido iónico, mediante una corriente de amoniaco gaseoso a una temperatura comprendida entre -15°C y 200°C, incluidos ambos límites. El método tiene la particularidad de que se lleva a cabo sin la presencia de compuestos orgánicos que suelen actuar de agentes directores de estructura, a diferencia de los procedimientos conocidos hasta ahora en el campo.

El procedimiento descrito en esta invención está basado en el empleo de un líquido iónico como medio de reacción. El amoniaco es muy soluble en líquidos iónicos (Yokozeki y col., Ind. Eng. Chem. Res., 46 (2007) 1258; Applied Energy, 84 (2007) 1258), llegando a alcanzar una solubilidad cercana a la que tiene en el agua, que es muy superior a la que tiene en los disolventes orgánicos utilizados habitualmente en la reacción de amonolisis. Esta elevada solubilidad del amoniaco en líquidos iónicos permite que aquel actúe como un elemento mineralizante en las reacciones de polimerización que conducen a la formación de la red del compuesto a partir de la reacción de amonolisis del tetracloruro de silicio con el amoniaco, es decir, en el presente caso el disolvente desempeña un papel activo en el proceso de preparación del compuesto relacionado con la diimida de silicio. Éste es un hecho diferencial de la presente invención que está ausente del resto de procedimientos reportados hasta el momento, en los que el disolvente orgánico utilizado es simplemente un medio de controlar la temperatura que produce la reacción de amonolisis, que es fuertemente exotérmica, mientras que en la presente invención el amoniaco disuelto en el líquido iónico desempeña el papel de agente mineralizante, al igual que lo desempeñan los iones hidroxilos, por ejemplo, en la preparación de geles de sílice mediante hidrólisis en medio

básico de compuestos de silicio tales como alcóxidos de silicio.

Los líquidos iónicos tienen las características adecuadas para ser utilizados en la presente invención, ya que, además de que son excelentes disolventes del amoníaco, son líquidos a temperatura ambiente y en el rango de temperaturas utilizados en la presente invención y tienen una alta estabilidad química, de manera que no reaccionan con los reactivos presentes en el medio de síntesis.

El sólido así obtenido, tras ser lavado con metanol y filtrado, puede tratarse térmicamente en corriente de amoníaco a una temperatura elevada para obtener un material sólido amorfo que presenta una alta superficie específica y un alto volumen de poro, y pueden presentar una distribución de tamaños de poro estrecha en el rango comprendido entre 1 nm y 50 nm. Este procedimiento tiene la ventaja adicional de que el líquido iónico puede recuperarse a partir del metanol utilizado en el lavado, y ser reutilizado.

Puede contemplarse también la posibilidad de obtener un material poroso amorfo a partir del compuesto aquí descrito relacionado con la diimida de silicio sin necesidad de obtener éste último previamente, es decir, partiendo de dicho derivado en estado puro, una vez ya preparado. De esta forma, un tercer objeto de la presente invención es un método de preparación de un material poroso amorfo a partir del compuesto objeto de interés de la presente memoria, caracterizado por que comprende la etapa de someter a tratamiento térmico dicho compuesto, mediante atmósfera de amoníaco gaseoso a una temperatura comprendida entre 500°C y 1200°C, incluidos ambos límites, durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 10 horas, incluidos ambos límites.

La presente invención se caracteriza porque el tratamiento térmico del compuesto descrito en una atmósfera de amoníaco a una temperatura entre 500°C y 1200 °C por un tiempo comprendido entre 30 minutos y 10 horas da lugar a un material sólido que tiene una alta área superficial y puede tener un tamaño de poro medio comprendido entre 1 nm y 50 nm, y que presenta un contenido muy pequeño de azufre y carbono residual. Además, este procedimiento conduce a la formación de un producto resultante del tratamiento térmico que presenta una alta concentración de grupos NH, que son centros activos capaces de promover reacciones catalizadas por bases.

La eficiencia de este procedimiento de tratamiento térmico en amoníaco para eliminar los restos de líquido iónico y otros compuestos orgánicos que puedan estar ocluidos en el producto no calcinado se puede determinar mediante el análisis del contenido de nitrógeno y de azufre. El espectro infrarrojo de los productos calcinados muestra la presencia de bandas que se asignan a diferentes modos de vibración de enlaces Si-N, y de enlaces N-H. La presencia de estos enlaces N-H cobra especial relevancia desde el punto de vista de las aplicaciones catalíticas, ya que los grupos N-H son centros activos en reacciones de catálisis básica.

Un cuarto objeto de la presente invención lo constituye un material poroso amorfo obtenible mediante el procedimiento anterior, caracterizado por que comprende una distribución de volumen de poro comprendida entre 1 nm y 50 nm, incluidos ambos límites.

Dado que el material poroso amorfo presenta unas propiedades novedosas que lo diferencian de otros materiales similares ya conocidos, la presente invención cubre asimismo el propio material poroso amorfo independientemente de que sea obtenido por el procedimiento descrito anteriormente.

El quinto y último objeto de la invención es el uso del material poroso amorfo como catalizador, como soporte para catalizador, en membranas para filtración de gases y líquidos, como precursor de nitruros en la fabricación de productos cerámicos, o en la fabricación de materiales luminiscentes.

En primer lugar, los materiales porosos amorfos pueden emplearse como catalizadores para la síntesis de un muy amplio conjunto de compuestos químicos de alto valor añadido, debido a que contienen centros básicos que por sí mismos son capaces de catalizar reacciones químicas. En segundo lugar, pueden utilizarse como soportes de catalizadores, por ejemplo como soporte de nanopartículas de metales nobles, que son capaces de dar lugar a reacciones bifuncionales, en las que tanto el soporte con sus centros catalíticos básicos como el metal soportado intervendrían en la reacción catalítica.

Asimismo, como se ha afirmado, podrían utilizarse en la preparación de membranas para la filtración de gases y líquidos, o como fase estacionaria para cromatografía.

Podrían utilizarse también como precursores de los correspondientes nitruros, tales como nitruro de silicio o nitruro de aluminio, de alta superficie específica y pequeño tamaño de cristal.

Los materiales descritos en la presente invención también podrían utilizarse como base la preparación de materiales luminiscentes, mediante su adecuada combinación con metales pertenecientes a los grupos de los metales alcalinos, alcalinotérreos o a las tierras raras.

**Descripción detallada de la invención**

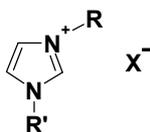
De manera preferida, en la fórmula general del compuesto x está comprendido entre 0.05 y 0.5; es decir, presenta siempre cierta cantidad de Si unido a los átomos de N, acompañando al elemento M.

En cuanto al procedimiento de obtención del compuesto, los precursores de silicio utilizados son preferentemente seleccionados dentro del grupo compuesto por:

- haluros de silicio de fórmula  $\text{SiX}_4$  donde X designa cloro, bromo o yodo (por ejemplo, y más preferentemente, tetracloruro de silicio);
- aminosilanos de fórmula general  $\text{SiX}_4(\text{NRR}')_x$ , donde R y R' son idénticos o diferentes y representan grupos alquilo con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6, o grupos vinilo, fenilo o hidrógeno, donde X representa cloro, bromo, yodo o hidrógeno, estando el valor de x comprendido entre 0 y 4 (por ejemplo, y más preferentemente, cloroaminosilanos); y
- cualquier mezcla de ellos.

Por su parte, los precursores de M son preferiblemente compuestos de fórmula general MX, donde M representa germanio, aluminio o galio; e y es 4 para germanio y 3 para aluminio y galio, mientras que X representa un átomo de halógeno (por ejemplo, y más preferentemente, cloruros anhidros de los elementos indicados). De esta forma, el precursor puede ser tricloruro de aluminio anhidro, tricloruro de galio anhidro, o tetracloruro de germanio.

Dado que el tipo de compuestos como el aquí descrito, como es la diimida de silicio, es sensible al aire y la humedad, es preferible emplear en la presente invención líquidos iónicos que tengan un carácter preferentemente hidrófobo, pero en modo alguno ello puede considerarse una limitación de la invención. El líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio bis[(trifluorometil)sulfonil]amida tiene un punto de fusión de  $-18^\circ\text{C}$ , tiene una alta estabilidad térmica y la solubilidad del amoniaco en el mismo es muy elevada, por lo que resulta un líquido iónico adecuado para la presente invención. Otros líquidos iónicos también adecuados para ser utilizados según el procedimiento descrito en la presente invención son derivados del anillo imidazolio que presentan la fórmula general



en la que R y R' designan grupos orgánicos alquilo que pueden ser iguales o distintos y representan grupos orgánicos con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, y en donde X designa a un anión, como por ejemplo puede ser preferiblemente seleccionado dentro del grupo compuesto por: el anión bis[(trifluorometil)sulfonil]amida, el anión cloruro, tetrafluoroborato y tetrafluorofosfato. Preferentemente, el número de átomos de carbono está comprendido entre 1 y 6, y más preferentemente entre 1 y 4.

El método en cuestión puede realizarse en corriente de amoniaco bien a presión atmosférica o bien bajo presión de amoniaco, a una presión comprendida entre la presión atmosférica y 200 atm, incluidos ambos límites. Si el método se realiza bajo presión de amoniaco, dicha presión está comprendida preferentemente entre 1 y 50 atm.

De manera preferida, el método de obtención del compuesto se realiza a una temperatura comprendida entre  $20^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$ , estando más preferentemente todavía comprendidos entre  $15^\circ\text{C}$  y  $180^\circ\text{C}$ .

El tiempo de reacción de amonólisis está comprendido entre 5 minutos y 50 días, estando más preferentemente comprendido entre 1 hora y 10 días. En una realización preferida, este tiempo de reacción está comprendido entre 30 minutos y 7 días, y en otro caso preferido entre 30 minutos y un día.

Esta reacción de amonólisis se realiza habitualmente en un matraz por el que se hace pasar la corriente de amoniaco, aunque esta práctica no debe considerarse limitante de la invención.

En una realización preferida, tras la reacción de amonólisis el producto obtenido de dicha reacción se calienta a una temperatura comprendida entre  $20^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$  durante un tiempo de reacción comprendido entre 1 hora y 10 días, con o sin presión de amoniaco gas, y si es con presión ésta está comprendida entre 1 y 200 atmósferas. Esta etapa de maduración del compuesto influye de manera determinante en las propiedades del material que posteriormente se puede obtener a partir de él, y se suele realizar en un autoclave, aunque este aspecto no es limitante de la invención. Tras esta etapa, es conveniente mantener el producto en atmósfera inerte para evitar el contacto con la atmósfera y, como consecuencia, su oxidación.

Preferiblemente, tras la reacción de amonólisis o tras el calentamiento del producto con o sin corriente de gas amoniaco cuando se lleva a cabo, el producto obtenido de dicha reacción se lava con un disolvente, para

eliminar tanto los restos de elementos sobrantes (exceso de líquido iónico) como los que se forman durante la reacción (cloruro amónico), y posteriormente se filtra dicho producto, para disponer del compuesto en estado puro susceptible de utilizarse como materia prima en la preparación de un material poroso amorfo como el descrito en el apartado Descripción General. En el caso más preferido, el disolvente es metanol.

5 Una ventaja de la presente invención es que el líquido iónico sobrante de la reacción se disuelve en el disolvente utilizado en el lavado, que es preferentemente metanol, y puede recuperarse y reutilizarse mediante procedimientos bien conocidos que también permiten el reciclado del metanol utilizado en el lavado.

10 En un ejemplo de realización preferido del método de obtención del compuesto relacionado con la diimida de silicio, un compuesto precursor o mezcla de varios compuestos precursores se dispone en un matraz, al que se añade al menos un líquido iónico derivado del catión imidazolio según la fórmula descrita anteriormente, en donde R y R' pueden ser iguales o distintos y representan grupos orgánicos con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, preferentemente entre 1 y 4; X representa un anión, tal como el anión bis[(trifluorometil)sulfoni]amida o el anión cloruro.

15 La mezcla de reacción se introduce en un matraz que se mantiene a una temperatura comprendida entre -15 °C y 200 °C, y se pone en contacto con amoníaco gaseoso, durante un tiempo comprendido entre 5 minutos y una semana, preferentemente entre 30 minutos y un día. Al cabo de ese tiempo, la mezcla de reacción es preferiblemente introducida en una autoclave provista de una funda de teflón, y calentada a temperaturas comprendidas entre 20 °C y 200 °C. Al cabo de un tiempo de reacción comprendido entre 30 minutos y 10 días, la autoclave se enfría hasta temperatura ambiente y se introduce en un sistema cerrado que contenga una atmósfera inerte, como nitrógeno, o helio, como una bolsa de guantes o una "caja seca", para evitar su contacto con el aire y por lo tanto su oxidación. El contenido de la autoclave se lava con metanol seco para eliminar el exceso de reactivos, y se filtra para recuperar un producto sólido.

20 En una aplicación preferente de esta invención, la mezcla de reacción obtenida tras la reacción de amonolisis con amoníaco gas e introducida en las autoclaves de acero inoxidable, se trata con amoníaco de alta pureza a temperaturas comprendidas entre 20 y 200 °C, y presiones comprendidas entre 1 y 200 atmósferas. Después de un tiempo de reacción comprendido entre 1 hora y 10 días, la autoclave se enfría y su contenido se trata con metanol como se explicó anteriormente.

25 El compuesto lavado y filtrado se puede someter adicionalmente a tratamiento térmico para obtener un material poroso amorfo, en las condiciones especificadas en el apartado anterior. En este caso la temperatura del tratamiento térmico, que está comprendida entre 500°C y 1200°C, está preferentemente comprendida entre 600°C y 800°C.

30 Respecto al uso del material poroso amorfo como catalizador, dicho uso es preferido en reacciones catalizadas por bases, como son las seleccionadas entre reacciones de alquilación de compuestos alquilaromáticos con metanol o reacciones de condensación de compuestos orgánicos que contienen grupos metileno CH<sub>2</sub> activos, tales como reacciones de condensación de Michael.

35 En caso de que el material se utilice como soporte de catalizadores, dicho catalizador está preferentemente constituido por nanopartículas de metales nobles.

#### 40 Descripción de las figuras

45 **Figura 1.** Isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno de la muestra tratada en amoníaco a una temperatura de 600 °C preparada según se describe en el Ejemplo 1.

50 **Figura 2.** Distribución de tamaño de poro de la muestra cuya isoterma se muestra en la Figura 1.

55 **Figura 3.** Espectros FTIR de las muestras tratadas en amoníaco a 600 °C preparadas en los Ejemplos 1 (espectro b) y 2 (espectro a). En la región del espectro comprendida entre 1400-600 cm<sup>-1</sup>, las muestras presentan dos bandas a 925 y 1030 cm<sup>-1</sup> que pueden asignarse a las vibraciones de tensión asimétricas del enlace Si-N ( $\nu_{as}(\text{Si-N})$ ) y una banda en torno a 1200 cm<sup>-1</sup> que puede atribuirse a la deformación de los grupos NH unidos a los átomos de silicio ( $\delta(\text{NH})$ ). Ambos espectros presentan además, una banda en torno a 786 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la deformación de los grupos Si-NH<sub>2</sub> ( $\delta(\text{Si-NH}_2)$ ).

60 **Figura 4.** Distribución de tamaño de poro de la muestra tratada en corriente de amoníaco a una temperatura de 600 °C preparada según el ejemplo 3.

#### 65 Ejemplos

A continuación se describen tres ejemplos de la presente invención, que en ningún caso pueden considerarse como ejemplos limitantes de la invención.

**Ejemplo 1:**

5 En un vaso de reacción se pesan 47.5 g del líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio bis[(trifluorometil)sulfonil]amida y a continuación se añaden 14.2 g de  $\text{SiCl}_4$ . El vaso de reacción se sumerge en un baño de agua-hielo y se conecta a un burbujeador con silicona y a un vaso de seguridad. Seguidamente se adiciona el amoniaco gaseoso mientras se mantiene la mezcla bajo agitación magnética constante. Tras la reacción se obtiene un gel blanco altamente viscoso.

10 A continuación, en una bolsa de guantes se extrae el contenido del vaso de reacción, se homogeniza se introduce en autoclaves de acero inoxidable de 17 ml de volumen con fundas de vidrio provistos de una válvula.

15 A continuación, se pone en contacto las autoclaves con amoniaco gaseoso a una presión parcial de amoniaco en el sistema de 7.5 atm, disolviéndose 0.6 g de amoniaco gaseoso en la mezcla contenida en las autoclaves. A continuación, las autoclaves se calientan en una estufa a 180 °C durante 43 horas en régimen estático.

Tras este proceso, los sólidos obtenidos se extraen en el interior de la bolsa de guantes, se lavan con metanol seco previamente redestilado y se filtran bajo corriente de nitrógeno.

20 El producto obtenido se introduce en un reactor tubular de cuarzo y se trata en corriente de amoniaco a una temperatura de 600 °C durante dos horas. En la Figura 1 se representa la isoterma de adsorción de nitrógeno del material calcinado, cuyo área superficial determinado partir de la isoterma de adsorción resultó ser de 629  $\text{m}^2/\text{g}$ , y el volumen de poro de 1.43  $\text{cm}^3/\text{g}$ . En la Figura 2 se representa la distribución de volumen de poro, observándose en ella que la distribución está centrada en 12 nm, es decir, en el rango de los mesoporos. En la  
25 Figura 3 se representa el espectro de infrarrojo del material, en el que se identifican claramente las bandas debidas a la presencia de enlaces Si-N y N-H.

**Ejemplo 2:**

30 La reacción de amonólisis se lleva a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. El gel obtenido se extrae en el interior de una bolsa de guantes, se homogeniza y se introduce en autoclaves de acero inoxidable de 60 ml de volumen provistas de fundas de teflón y se calientan en una estufa a 180 °C durante 43 horas en régimen estático.

35 Los sólidos obtenidos tras este proceso se someten al mismo tratamiento de lavado y filtrado descrito en el Ejemplo 1. El producto sólido se trata con amoniaco a 600 °C en las mismas condiciones que las descritas en el Ejemplo 1. El producto así tratado tiene un área superficial de 251  $\text{m}^2/\text{g}$  y un volumen de poro de 0.07  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

40 En la Figura 3 representa el espectro de infrarrojo del material, en el que se identifican claramente las bandas debidas a la presencia de enlaces Si-N y N-H.

**Ejemplo 3:**

45 En un vaso de reacción se pesan 47.5 g del líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio bis[(trifluorometil)sulfonil]amida y a continuación se añaden 14.2 g de  $\text{SiCl}_4$  y 1,11 g de  $\text{AlCl}_3$ . El vaso de reacción se sumerge en un baño de agua-hielo y se conecta a un burbujeador con silicona y a un vaso de seguridad. Seguidamente se adiciona el amoniaco gaseoso mientras se mantiene la mezcla bajo agitación magnética constante. Tras la reacción se obtiene un gel blanco altamente viscoso.

50 A continuación, en una bolsa de guantes se extrae el contenido del vaso de reacción, se homogeniza, se introduce en autoclaves de acero inoxidable de 17 ml de volumen con fundas de vidrio provistos de una válvula. A continuación, se pone en contacto las autoclaves con amoniaco gaseoso a una presión parcial de amoniaco en el sistema de 7.5 atm, disolviéndose 0.6 g de amoniaco gaseoso en la mezcla contenida en las autoclaves. A continuación, las autoclaves se calientan en una estufa a 180 °C durante 43 horas en régimen  
55 estático.

Tras este proceso, los sólidos obtenidos se extraen en el interior de la bolsa de guantes, se lavan con metanol seco previamente redestilado y se filtran bajo corriente de nitrógeno. El producto así obtenido se somete al  
60 tratamiento con amoniaco a una temperatura de 600 °C tal y como se describe en el Ejemplo 1. El sólido así obtenido tiene un área superficial de 336  $\text{m}^2/\text{g}$  y un volumen de poro de 1.06  $\text{cm}^3/\text{g}$ . En la Figura 4 se representa la distribución de volumen de poro, observándose en ella que la distribución está centrada en 13 nm.

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula general:



donde M se refiere al menos a un elemento del grupo formado por germanio, aluminio y galio; x está comprendido entre 0 y 0.5; y está comprendido entre 2 y 4; y z está comprendido entre 2 y 8; dicho compuesto conteniendo enlaces entre los átomos de silicio y átomos de nitrógeno y entre el elemento M y los átomos de nitrógeno.

2. El compuesto descrito en la reivindicación anterior, donde x está comprendido entre 0.05 y 5, incluidos ambos límites.

3. Un método de obtención del compuesto descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que comprende someter a reacción de amonolisis una mezcla de precursores del compuesto que contienen los elementos Si y M en un líquido iónico, mediante una corriente de amoniaco gaseoso a una temperatura comprendida entre -15°C y 200°C, incluidos ambos límites.

4. El método según la reivindicación anterior, donde los precursores de silicio utilizados son seleccionados dentro del grupo compuesto por:

- haluros de silicio de fórmula  $\text{SiX}_4$  donde X designa cloro, bromo o yodo;
- aminosilanos de fórmula general  $\text{SiX}_4(\text{NRR}')_x$ , donde R y R' son idénticos o diferentes y representan grupos alquilo con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, o grupos vinilo, fenilo o hidrógeno, donde X representa cloro, bromo, yodo o hidrógeno, estando el valor de x comprendido entre 0 y 4; y
- cualquier mezcla de ellos.

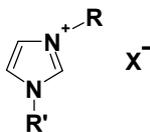
5. El método según la reivindicación anterior, donde el haluro de silicio es tetracloruro de silicio, y el aminosilano es un cloroaminosilano.

6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, donde los precursores de M son compuestos de fórmula general MX, donde M representa germanio, aluminio o galio; e y es 4 para germanio y 3 para aluminio y galio, mientras que X representa un átomo de halógeno.

7. El método según la reivindicación anterior, donde el precursor de M es seleccionado dentro del grupo compuesto por tricloruro de aluminio anhidro, tricloruro de galio anhidro y tetracloruro de germanio.

8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, donde el líquido iónico es un líquido hidrófobo.

9. El método según la reivindicación anterior, donde el líquido iónico es seleccionado entre 1-etil-3-metilimidazolio bis[(trifluorometil)sulfonyl]amida y un derivado del anillo imidazolio que presentan la fórmula general:



donde R y R' designan grupos orgánicos alquilo iguales o distintos con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, y en donde X designa un anión.

10. El método según la reivindicación anterior, donde el número de átomos está comprendido entre 1 y 4.

11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, donde el anión X es seleccionado dentro del grupo compuesto por: el anión bis[(trifluorometil)sulfonyl]amida, el anión cloruro, tetrafluoroborato y tetrafluorofosfato.

12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, donde la corriente de amoniaco está a presión atmosférica o a una presión comprendida entre la presión atmosférica y 200 atm, incluidos ambos límites.

13. El método según la reivindicación anterior, donde la presión de amoniaco está comprendida preferentemente entre 1 y 50 atm.

14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 13, donde la temperatura de reacción de amonolisis está comprendida entre 20°C y 200°C, incluidos ambos límites.
- 5 15. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 14, donde el tiempo de reacción de amonolisis está comprendido entre 5 minutos y 50 días.
- 10 16. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 15, donde tras la reacción de amonolisis el producto obtenido de dicha reacción se somete a una etapa de calentamiento a una temperatura comprendida entre 20 °C y 200 °C durante un tiempo de reacción comprendido entre 1 hora y 10 días, con o sin presión de amoniaco gas, a presiones comprendidas entre 1 y 200 atm cuando se realiza con presión de amoniaco gas.
- 15 17. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 16, donde tras la reacción de amonolisis o tras la etapa de calentamiento, el producto de dicha reacción se lava con un disolvente y se filtra.
- 20 18. El método según la reivindicación anterior, donde el disolvente es metanol.
19. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 17 ó 18, donde el líquido iónico sobrante de la reacción se disuelve en el disolvente utilizado durante el lavado, recuperándose tanto el disolvente como el líquido iónico.
- 20 20. El método según la reivindicación anterior, donde el líquido iónico se recupera y se reutiliza en la reacción de amonolisis.
- 25 21. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, donde el compuesto se somete a tratamiento térmico mediante atmósfera de amoniaco gaseoso a una temperatura comprendida entre 500°C y 1200°C, incluidos ambos límites, durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 10 horas, incluidos ambos límites, hasta obtener un material poroso amorfo.
- 30 **22. Un material poroso amorfo obtenible mediante el procedimiento descrito en la reivindicación 21, que comprende una distribución de volumen de poro comprendida entre 1 nm y 50 nm, incluidos ambos límites.**
- 23. Un material poroso amorfo derivado de un compuesto de fórmula general**
- 35 
$$\text{Si}_x\text{M}_{1-x}\text{N}_y\text{H}_z$$
- donde M se refiere al menos a un elemento del grupo formado por germanio, aluminio y galio; x está comprendido entre 0 y 0.5; y está comprendido entre 2 y 4; y z está comprendido entre 2 y 8; dicho compuesto
- 40 conteniendo enlaces entre los átomos de silicio y átomos de nitrógeno y entre el elemento M y los átomos de nitrógeno;
- que comprende una distribución de volumen de poro comprendida entre 1 nm y 50 nm, incluidos ambos límites.
- 45 **24. Uso del material poroso amorfo** descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 22 ó 23, **como catalizador.**
- 24. Uso del material poroso amorfo** descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 22 ó 23, **como soporte para catalizador.**
- 50 **25. Uso del material poroso amorfo** descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 22 ó 23, **en membranas para filtración de gases y líquidos.**
- 26. Uso del material poroso amorfo** descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 22 ó 23, en **como precursor de nitruros** en la fabricación de productos cerámicos.
- 55 **27. Uso del material poroso amorfo** descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 22 ó 23, en la fabricación de materiales luminiscentes, combinado con metales pertenecientes a los grupos de los metales alcalinos, alcalinotérreos o a las tierras rara.

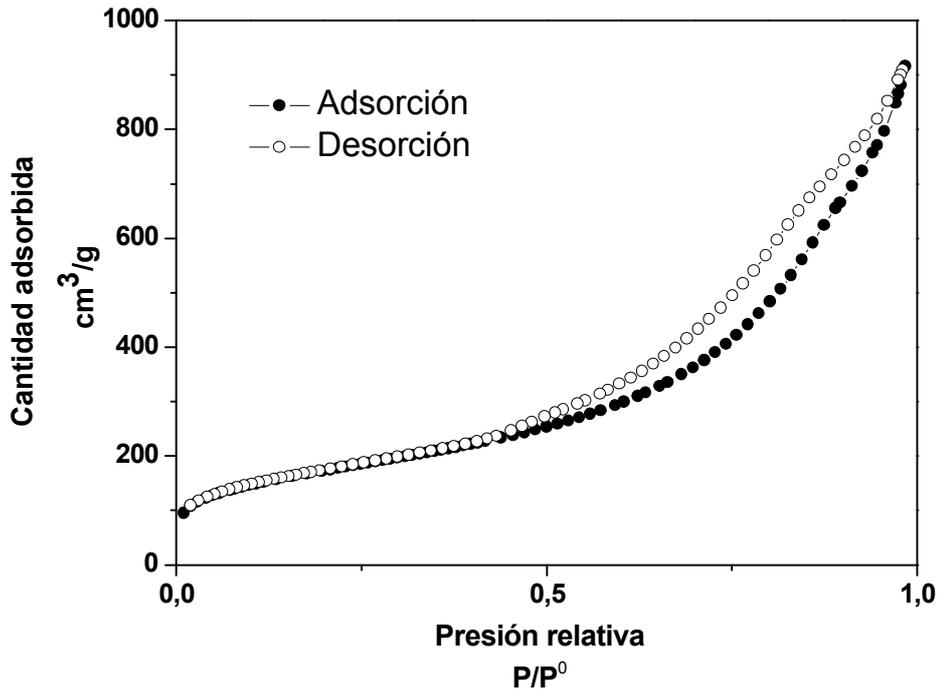


FIG. 1

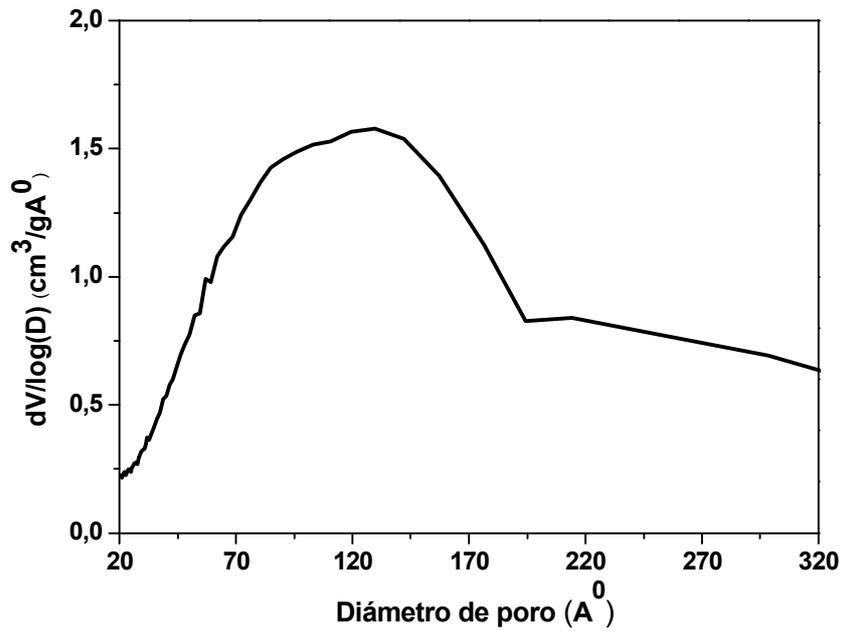


FIG. 2

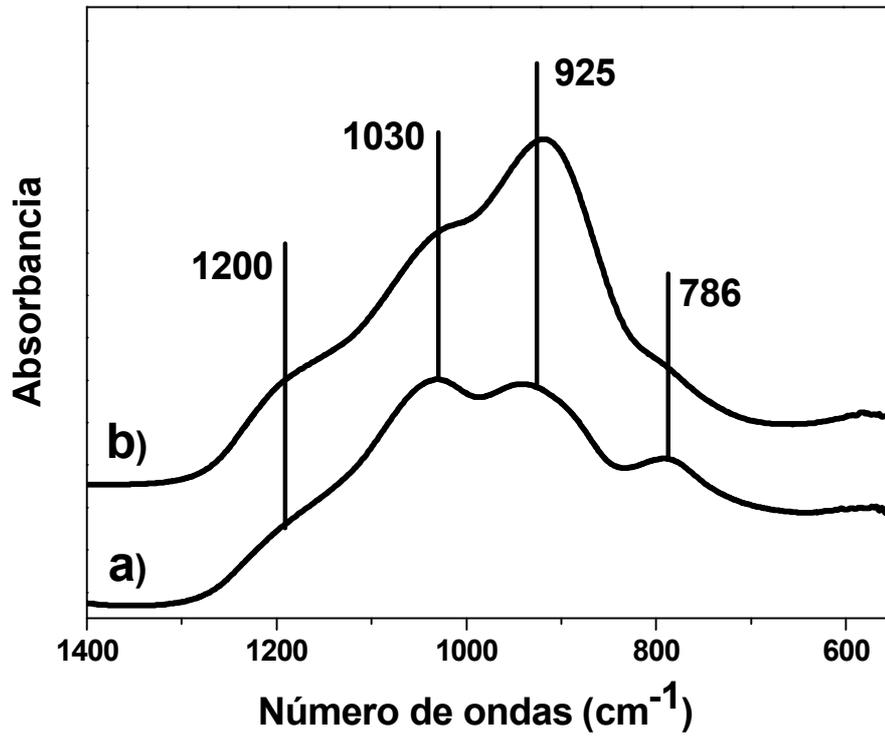


FIG. 3

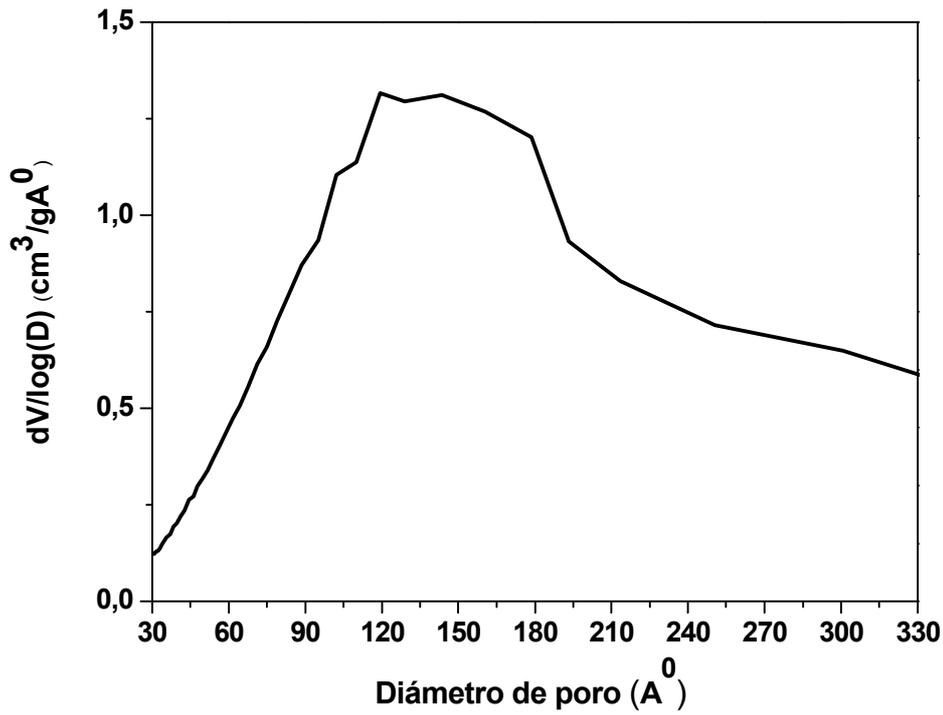


FIG. 4



- ②① N.º solicitud: 201231192  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.07.2012  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	F. CHENG et al., "Preparation of a mesoporous silicon aluminium nitride <i>via</i> non-aqueous sol-gel route", J. Mater. Chem., 2005, vol. 15, páginas 772-777.	1-28
A	WO 2006046012 A1 (THE UNIVERSITY OF HULL) 04.05.2006, página 5, líneas 16-27; página 6, líneas 14-23; página 8, líneas 4-9; reivindicaciones 1,6-10.	1-28
A	F. CHENG et al., "Catalytic ammonolytic sol-gel preparation of a mesoporous silicon aluminium nitride from a single-source precursor", J. Organomet. Chem., 2007, vol. 692, páginas 3816-3822.	1-28
A	F. CHENG et al., "General method of preparation of mesoporous M/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> nano-composites <i>via</i> a non-aqueous sol-gel route", Chem. Commun., 2005, vol. 45, páginas 5662-5664.	1-28

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia  
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría  
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita  
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud  
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe  
14.10.2013

Examinador  
E. Dávila Muro

Página  
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C04B35/584** (2006.01)

**C04B35/624** (2006.01)

**C04B38/00** (2006.01)

**B01J21/06** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.10.2013

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-28	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-28	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	F. CHENG et al., J. Mater. Chem., 2005, vol. 15, pp. 772-777.	
D02	WO 2006046012 A1 (THE UNIVERSITY OF HULL)	04.05.2006
D03	F. CHENG et al., J. Organomet. Chem., 2007, vol. 692, pp. 3816-3822.	

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La invención se refiere a compuestos relacionados con la diimida de silicio de fórmula general  $\text{Si}_x\text{M}_{1-x}\text{N}_y\text{H}_z$  donde  $\text{M}=\text{Al, Ge, Ga}$  (reivindicaciones 1-2), así como el método de obtención de los mismos mediante amonólisis de una mezcla de precursores de compuestos que contienen Si y M en un líquido iónico en corriente de amoníaco y a temperatura entre  $-15^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$  (reivindicaciones 3-21). La invención también se refiere al material poroso obtenido a partir de estos compuestos (reivindicaciones 22-23) y su uso como catalizadores o soporte de catalizadores, en membranas de filtración de gases y líquidos, precursores en la preparación de productos cerámicos o en la obtención de productos luminescentes (reivindicaciones 24-28).

El documento D01 divulga la preparación de un nitruro de silicio y aluminio mesoporoso de fórmula  $\text{Si}_3\text{Al}(\text{NH})_x(\text{NH}_2)_y(\text{NMe}_2)_z$  mediante un proceso de amonólisis catalítica a partir de un único precursor imida de silicio y aluminio de fórmula  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{Al}[\text{HNSi}(\text{NMe}_2)_3]_3$  en medio no acuoso THF. La pirolisis del gel a  $1000^\circ\text{C}$  en corriente de  $\text{NH}_3$  permite obtener un material compuesto cerámico amorfo de composición Si-Al-N en el cual el Si está coordinado tetraédricamente con N y el Al está presente en las formas mixtas  $\text{AlN}_4$ ,  $\text{AlN}_5$  y  $\text{AlN}_6$ . Este material poroso amorfo presenta un área superficial elevada de  $190\text{m}^2\text{g}^{-1}$  y una distribución de volumen de poro de 2-9 nm. La diferencia entre lo divulgado en D01 y el objeto de la invención radica en la presencia en el precursor imida de grupos periféricos  $\text{Si}(\text{NMe}_2)_3$  en lugar de  $\text{Si}(\text{NH})_2$ . Además, la reacción de amonólisis del gel se lleva a cabo en THF como disolvente y no en presencia de un líquido iónico.

El documento D02 divulga un material nanoporoso derivado de nitruro de silicio  $\text{SiN}_4$ , oxinitruro de silicio  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  o imidonitruro de silicio  $\text{Si}_3\text{N}_{4-2x}(\text{NH})_{3x}$  conteniendo un metal del grupo III (Al, B) o un metal de transición (Ni, Pd, Pt). El material se prepara mediante un proceso sol-gel seguido de pirolisis a  $1000^\circ\text{C}$  en corriente de  $\text{NH}_3$ . Se utiliza para preparar filtros y sensores de gases o catalizadores para reacciones químicas. En D02 se divulgan ejemplos de materiales compuestos mesoporosos de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Pd}$  y  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ni}$  pero no con Al, Ge o Ga.

El documento D03, similar a D01, se refiere a la preparación de un nitruro de Si y Al mesoporoso mediante amonólisis sol-gel en medio no acuoso de un único precursor  $\text{H}_6\text{Al}_6(\text{N}^i\text{Pr})_4[\text{NSi}(\text{NMe}_2)_3]_2$  de forma que se obtiene una imida de Si y Al de fórmula  $\text{Al}_3\text{SiN}_2(\text{NH})_w(\text{NH}_2)_x(\text{NMe}_2)_y(\text{N}^i\text{Pr})_z$  que a continuación se calcina a  $1000^\circ\text{C}$  en corriente de  $\text{NH}_3$ . También en este caso la diferencia con el objeto de la invención está en la presencia de grupos  $\text{Si}(\text{NMe}_2)_3$  y  $(\text{N}^i\text{Pr})$  en el precursor imida y que la reacción no se lleva a cabo en un líquido iónico.

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que hagan referencia a compuestos derivados de diimida de silicio con los metales Al, Ga o Ge de fórmula general  $\text{Si}_x\text{M}_{1-x}\text{N}_y\text{H}_z$  ni tampoco a procedimientos de obtención de estos compuestos mediante amonólisis de precursores que contengan Si y un metal Al, Ga o Ge en presencia de un líquido iónico. Tampoco existen indicios que lleven al experto en la materia a concebir el uso de materiales porosos amorfos derivados de compuestos de fórmula  $\text{Si}_x\text{M}_{1-x}\text{N}_y\text{H}_z$  como catalizadores o soporte de catalizadores, como integrantes de membranas de filtración, precursores de nitruros en la preparación de productos cerámicos o para la fabricación de materiales luminescentes combinados con metales alcalinos, alcalinotérreos o metales de tierras raras.

En consecuencia, las características de las reivindicaciones 1-28 se consideran nuevas y con actividad inventiva y aplicación industrial según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.