

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 839**

51 Int. Cl.:

B01J 23/50 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
B01J 35/06 (2006.01)
C07C 45/37 (2006.01)
C07C 45/38 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)
C07C 47/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2012 E 12716396 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 2701841**

54 Título: **Procedimiento para la deshidrogenación oxidativa de metanol para dar formaldehído en géneros de punto que contienen plata**

30 Prioridad:

26.04.2011 EP 11163635

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.09.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BALTES, CHRISTIAN;
KOLIOS, GRIGORIOS;
RESCH, PETER;
WEGERLE, ULRIKE y
MÄURER, TORSTEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 544 839 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 para la deshidrogenación oxidativa de metanol para dar formaldehído en géneros de punto que contienen plata

5 La presente invención se refiere un procedimiento para la preparación de formaldehído mediante deshidrogenación oxidativa de metanol en un cuerpo moldeado de catalizador que contiene fibras y/o hilos que contienen plata conformados, caracterizado porque el diámetro promedio o la longitud diagonal promedio de una sección transversal esencialmente rectangular o cuadrada de estas fibras y/o hilos que contienen plata se encuentra en el intervalo de 30 μm a 70 μm y la densidad del cuerpo moldeado de catalizador se encuentra en el intervalo de 2 g/m^3 a 4 g/m^3 .

10 El procedimiento para la preparación de formaldehído mediante oxidación/deshidrogenación de metanol en un catalizador de plata se conoce desde hace tiempo, véase por ejemplo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, páginas 1 y siguientes.

El catalizador de plata usado puede usarse en diversas formas. Por ejemplo como plata cristalina granular, sin embargo también en forma de redes de plata o gasa de plata (designado en inglés también como "*silber gauze*").

15 El documento US 4.076.754 (Du Pont) describe un procedimiento de dos etapas para la preparación de formaldehído a partir de metanol, aire y agua. Como catalizador se usan 40 capas (*sheets*) de "gasa de plata de ancho de malla de 20" (redes de plata colocadas una sobre otra con un ancho de malla de 1,25 mm), que se preparan a partir de un hilo de plata que tiene un diámetro de 0,014 pulgadas (que corresponde a 350 μm o 0,35 mm). La densidad o la proporción de cavidades de la "gasa de plata" no se da a conocer en el documento US 4.076.754.

20 El documento DE 2829035 A1 (Heraeus) describe un catalizador de fibras metálicas catalíticamente activas que están compuestas de plata, platino, rodio, paladio o una aleación a base de uno de estos metales, estando unidas entre sí las fibras metálicas según el tipo de material compuesto de agujas a modo de fieltro. El catalizador puede usarse para la oxidación de amoníaco, la preparación de ácido cianhídrico o formaldehído. La sección transversal de una fibra en forma de cinta puede ser rectangular con las dimensiones 100 μm y 50 μm , la longitud puede encontrarse entre 10 cm y 1 m. La densidad o la proporción de cavidades de los cuerpos de fibras metálicas apelmazados no se describe.

30 El documento DE 3047193 A1 (Johnson Matthey) describe un catalizador de plata o una aleación de plata. El cuerpo catalizador se fabrica en el procedimiento de hilatura por fusión o procedimiento de extracción por fusión. Se obtienen por ejemplo a partir de una banda de 1 mm a 2 mm de ancho y de 50 μm a 60 μm de espesor mediante encogimiento (estampación de un perfil de onda) y corte de aproximadamente 1 cm de longitud, por consiguiente cuerpos de catalizador más bien de fibra corta, ondulados.

El documento DE 3047193 A1 no da a conocer ningún material trenzado, tejido de punto de trama, fieltro o similar de estos cuerpos de catalizador.

35 El documento US-A 3.678.139 describe la deshidrogenación oxidativa de metanol para dar formaldehído con aire. El procedimiento trabaja catalíticamente en dos etapas, usándose en la primera etapa 75 capas de redes de hilos de plata colocadas una sobre otra.

40 Aunque la oxidación/deshidrogenación catalítica de alcoholes, para dar aldehídos, en particular metanol para dar formaldehído, se conoce ya desde hace tiempo, queda todavía espacio para las mejoras, por ejemplo el aumento de la actividad del catalizador, de la selectividad con respecto a formaldehído, ventajosamente con actividad del catalizador constante o de la pérdida de presión en el catalizador.

45 Algunos estudios muestran, en particular en la deshidrogenación oxidativa de metanol para dar formaldehído, que estructuras que contienen fibras o hilos no pueden usarse sin más como catalizadores. La calidad de los cuerpos moldeados de catalizador debe permitir concretamente el ajuste de una zona de reacción activada estable en las condiciones de funcionamiento del procedimiento técnico por ejemplo de la deshidrogenación oxidativa de metanol para dar formaldehído. Sin embargo, el actual estado de la técnica no da a conocer las características necesarias para ello de cuerpos moldeados de catalizador de este tipo.

El objetivo de la presente invención era mejorar el rendimiento de aldehído del procedimiento de la deshidrogenación oxidativa de metanol para dar formaldehído mediante el uso de un cuerpo moldeado de catalizador que contiene fibras y/o hilos que contienen plata conformados.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención se usa para la preparación de formaldehído (metanal) a partir de metanol, tal como se describe a continuación.

Las sustancias de partida adecuadas para el procedimiento de oxidación de metanol son metanol puro, metanol técnico, metanol bruto preparado según un procedimiento de alta o baja presión o ventajosamente sus mezclas con agua; la concentración de metanol de las mezclas acuosas en la sustancia de partida asciende convenientemente a

del 60 % al 95 % en peso, preferentemente del 70 % al 90 % en peso. En una forma de realización ventajosa se usa metanol bruto que se purificó según los procedimientos descritos en los documentos DE-B-12 77 834, DE-C-12 35 881 y DE-C-11 36 318 mediante separación de una fracción de menor punto de ebullición o mediante tratamiento con agentes de oxidación y/o álcalis.

- 5 El metanol se alimenta al espacio del reactor en forma de vapor, ventajosamente en mezcla con vapor de agua y eventualmente con un gas inerte. Como gas inerte se tiene en consideración para el procedimiento por ejemplo nitrógeno.

Como agentes oxidantes pueden usarse tanto oxígeno puro como también preferentemente gases que contienen oxígeno, en particular aire. El oxígeno y el metanol se usan convenientemente en la proporción molar de 0,25 a 0,6, en particular de 0,35 a 0,5 mol de oxígeno por mol de metanol. Preferentemente, la cantidad total de vapor de agua no asciende a más de 3,0, ventajosamente de 0,67 a 1,75 mol por mol de metanol.

10 En el procedimiento técnico de la síntesis de formaldehído se introduce en el reactor la mezcla de reacción descrita anteriormente en general con una temperatura entre 50 °C y 200 °C así como habitualmente a una presión absoluta entre 100 kPa y 200 kPa.

- 15 Las sustancias de partida mencionadas se conducen entonces habitualmente a una zona o varias zonas, en la que o en las que se encuentra el cuerpo moldeado de catalizador de acuerdo con la invención.

El cuerpo moldeado de catalizador de acuerdo con la invención es una estructura tridimensional que puede obtenerse mediante conformación tridimensional y/o disposición en el espacio de fibras que contienen plata o hilos que contienen plata.

20 Las fibras o los hilos que contienen plata contienen plata en una cantidad en el intervalo del 50 % al 100 % en peso, preferentemente hasta el 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 98 % al 100 % en peso, y otros metales del 10^o o 11^o grupo del sistema periódico de los elementos, preferentemente metales seleccionados del grupo que está constituido por cobre, paladio, titanio en el intervalo del 0 % al 50 % en peso, preferentemente del 0 % al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 2 % en peso.

25 Las fibras o los hilos que contienen plata muy adecuados contienen hasta prácticamente el 100 % en peso de plata.

Las fibras que contienen plata, de acuerdo con la invención tienen por regla general una longitud en el intervalo de aproximadamente 1 mm a 100 mm, los hilos que contienen plata de acuerdo con la invención pueden ser teóricamente sin fin, en la práctica éstos tienen por regla general una longitud de algunos centímetros hasta varios kilómetros.

30 El diámetro promedio (para sección transversal esencialmente redonda) o la longitud diagonal promedio (para sección transversal esencialmente rectangular o cuadrada) de las fibras o hilos que contienen plata se encuentra en el intervalo de 30 µm a 70 µm.

El diámetro promedio o la longitud diagonal promedio se determina con el procedimiento según la norma DIN ISO 4782 "Nenndrahtdurchmesser für Siebgewebe".

35 Las fibras o los hilos que contienen plata los conoce el experto, pueden obtenerse comercialmente y se usan por ejemplo como material conductor eléctrico, en materiales textiles de alta calidad o en aplicaciones sensoriales, estables frente a la corrosión (por ejemplo determinación del valor de pH).

La conformación tridimensional y/o la disposición de las fibras o los hilos que contienen plata en el espacio puede realizarse de manera no ordenada u ordenada.

40 La conformación y/o disposición no ordenada de las fibras que contienen plata de acuerdo con la invención o preferentemente de los hilos que contienen plata de acuerdo con la invención conduce habitualmente a los denominados ovillos. Éstos pueden generarse por ejemplo debido a que las fibras o los hilos se empaquetan para dar un ovillo dispuesto de manera estadísticamente irregular y a continuación se comprimen adicionalmente con distintas presiones hasta obtener la densidad de ovillo deseada o la proporción de cavidades deseadas en el ovillo.

45 En los ovillos de este tipo están dispuestas las fibras o los hilos que contienen plata de acuerdo con la invención de manera irregular en el espacio y pueden engancharse también entre sí a modo de fieltro y debido a ello pueden adquirir por ejemplo su especial estabilidad mecánica. Los ovillos de este tipo se denominan a continuación también "ovillos que contienen plata de acuerdo con la invención".

50 La conformación y/o disposición ordenada de las fibras o los hilos que contienen plata conduce a estructuras esencialmente regulares y ordenadas con células elementales que se repiten periódicamente, por ejemplo mallas u orificios. Los procedimientos muy adecuados para la conformación y/o disposición ordenada de las fibras o preferentemente los hilos que contienen plata en el espacio son el tricotado o tejido o similares y la compactación posterior.

- 5 Las estructuras ordenadas muy adecuadas de fibras que contienen plata o preferentemente hilos que contienen plata son los denominados géneros de punto o redes, por ejemplo con un ancho de malla en el intervalo de 300 a 500 de malla (de 80 μm a 500 μm], preferentemente en el intervalo de 300 a 100 de malla (de 80 μm a 250 μm). Estos géneros de punto o redes se denominan a continuación también "géneros de punto que contienen plata de acuerdo con la invención".
- Los géneros de punto que contienen plata de acuerdo con la invención o los ovillos que contienen plata de acuerdo con la invención tienen por regla general una densidad en el intervalo de 2 g/cm^3 a 4 g/cm^3 , preferentemente en el intervalo de 3 g/cm^3 a 4 g/cm^3 .
- 10 La densidad corresponde por regla general con una proporción de cavidades de los géneros de punto que contienen plata de acuerdo con la invención u ovillos que contienen plata de acuerdo con la invención en el intervalo del 60 % al 80 %, preferentemente en el intervalo del 60 % al 75 %.
- 15 Una proporción de cavidades de más del 80 % es desventajosa. La proporción de cavidades de acuerdo con la invención de los géneros de punto que contienen plata de acuerdo con la invención u ovillos que contienen plata de acuerdo con la invención es también ventajosa por ello para garantizar una "activación" de la oxidación/deshidrogenación catalítica del metanol a ser posible a bajas temperaturas, por ejemplo 350 °C e inferiores, ventajosamente el intervalo de 200 °C a 350 °C. Habitualmente se calienta previamente el género de punto que contiene plata de acuerdo con la invención o el ovillo que contiene plata de acuerdo con la invención hasta que arranca la reacción (deshidrogenación oxidativa del metanol para dar formaldehído). Después se mantiene la mencionada reacción en las propias condiciones adiabáticas por regla general.
- 20 La densidad mencionada anteriormente y la proporción de cavidades de los géneros de punto que contienen plata de acuerdo con la invención o de los ovillos que contienen plata de acuerdo con la invención se determina con el procedimiento tal como sigue:
- 25 Un cuerpo de geometría conocida se pesa. La proporción de su peso con respecto al volumen adoptado por el mismo determina la densidad. La proporción con respecto al peso de un cuerpo macizo geoméricamente uniforme compuesto del mismo material define la proporción de cavidades. El cuerpo moldeado de catalizador de acuerdo con la invención puede encontrarse en forma espacial variada.
- 30 Por ejemplo, los ovillos que contienen plata de acuerdo con la invención o preferentemente los géneros de punto que contienen plata de acuerdo con la invención que forman el cuerpo moldeado de catalizador de acuerdo con la invención pueden encontrarse como esteras o discos, o sea como estructuras planas, cuyas longitudes y anchuras son en un múltiplo más grandes que sus alturas. Eventualmente pueden encontrarse varios cuerpos moldeados apilados uno sobre otro o unidos a modo de segmento.
- Por ejemplo, los ovillos que contienen plata de acuerdo con la invención o preferentemente los géneros de punto que contienen plata de acuerdo con la invención que forman el cuerpo moldeado de catalizador de acuerdo con la invención pueden encontrarse sin embargo también como anillos de Raschig y/o como espirales.
- 35 La dimensiones absolutas de los cuerpos moldeados de catalizador de acuerdo con la invención se refieren por regla general a las dimensiones del reactor en el que se usa el cuerpo moldeado de catalizador.
- Las dimensiones a modo de ejemplo de los cuerpos moldeados de catalizador de acuerdo con la invención se encuentran en el intervalo de 120 cm a 30 cm de longitud, en el intervalo de 50 cm a 10 cm de anchura y en el intervalo de 1 cm a 10 cm, preferentemente en el intervalo de 2 cm a 4 cm de altura.
- 40 La forma geométrica del cuerpo moldeado de catalizador de acuerdo con la invención es por regla general variable.
- Se prefieren cuerpos moldeados de catalizador rectangulares o paralelepípedos o redondos o en forma de disco redondo o cilíndricos de las dimensiones mencionadas anteriormente, encontrándose el diámetro de los cuerpos moldeados de catalizador redondos por ejemplo en el intervalo de 2 cm a 300 cm, preferentemente en el intervalo de 25 cm a 300 cm y de manera especialmente preferente en el intervalo de 50 cm a 300 cm.
- 45 Habitualmente se coloca de manera estática sobre un dispositivo de soporte el cuerpo moldeado de catalizador en el espacio de reacción en el que se hacen reaccionar las sustancias de partida mencionadas anteriormente, por ejemplo alcohol, tal como metanol, gas que contiene oxígeno.
- Los dispositivos de soporte de este tipo se conocen, son por ejemplo rejillas, cestas o placas perforadas o redes estables de diversos materiales, preferentemente de metales, por ejemplo acero inoxidable o plata.
- 50 El cuerpo moldeado de catalizador de acuerdo con la invención puede encontrarse como única parte constituyente catalíticamente activa en la zona de reacción en la que se colocan las sustancias de partida o flujos de sustancias mencionadas anteriormente que contienen metanol, oxígeno y agua. Éste puede encontrarse sin embargo también en presencia de catalizadores de plata granulares y/u otros catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de alcoholes para dar aldehídos.

Por ejemplo puede encontrarse una estructura de capas de cuerpos moldeables de catalizador // catalizadores de plata granulares de acuerdo con la invención.

5 Pueden encontrarse "conectadas en serie" también varias zonas de reacción, en las que se colocan las sustancias de partida o flujos de sustancias mencionadas anteriormente, por ejemplo alcohol, tal como metanol, gas que contiene oxígeno, y que contienen el catalizador de acuerdo con la invención. Esta conexión en serie puede llevarse a cabo en un reactor o en una cascada de reactor.

10 El procedimiento se realiza por lo demás de manera en sí conocida, conduciéndose por ejemplo una mezcla de gases de vapor de metanol, aire, eventualmente gas inerte y convenientemente vapor de agua en cantidades mencionadas anteriormente a temperaturas de aproximadamente 550 °C a 750 °C, en particular de 595 °C a 710 °C, a través de la zona de reacción o zonas de reacción que contienen el catalizador de acuerdo con la invención. El procedimiento se realiza de manera continua generalmente a una presión absoluta entre 50 kPa y 200 kPa, preferentemente entre 120 kPa y 180 kPa. A este respecto es ventajoso enfriar los gases de reacción que abandonan la zona de catalizador en el intervalo de poco tiempo, por ejemplo hasta temperaturas de 50 °C a 350 °C. La mezcla de gases enfriada se alimenta entonces de manera conveniente a una torre de absorción, en la que el formaldehído se lava con agua, ventajosamente a contracorriente, de la mezcla de gases.

15 El procedimiento se describe en más detalle además en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, páginas 1 y siguientes.

Las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención son en particular:

- 20 - un rendimiento mejorado de formaldehído, en comparación con los catalizadores convencionales (selectividades superiores con respecto a por ejemplo formaldehído y por ejemplo conversiones de metanol comparables con masa de catalizador más baja).
- una uniformidad mejorada del empaquetamiento del catalizador con respecto al espesor de capa y densidad de material.
- 25 - la posibilidad de influencia sobre las propiedades catalíticas del cuerpo moldeado de catalizador de acuerdo con la invención mediante el ajuste dirigido de la geometría del cuerpo moldeado, en particular de la estructura de hilos/fibras, en cuanto al diámetro, y la densidad del cuerpo moldeado.

30 Sorprendentemente resultaron relaciones entre los parámetros geométricos y estructurales de los cuerpos moldeados de catalizador y de la productividad química aumentada. Según esto se observó que por ejemplo en la deshidrogenación oxidativa de metanol con diámetros de hilo decrecientes aumenta el rendimiento de formaldehído en el paso sencillo por el lecho del catalizador. Además está correlacionado un comportamiento de activación ventajoso del cuerpo moldeado de catalizador con esta densidad de empaquetamiento.

Ejemplos

Ejemplo 1

35 Una mezcla de agua/metanol en forma de gas (proporción molar de agua/metanol: 1,0) se mezcló con aire (140 NI/h) y nitrógeno (50 NI/h) en la medida de que la proporción molar de metanol con respecto a oxígeno ascendía a 2,5. Esta mezcla se calentó en un precalentador colocado delante del reactor hasta 140 °C y a continuación se condujo a través de un catalizador de género de punto de plata. Este catalizador está constituido por un cuerpo moldeado cilíndrico con una altura de 10 mm y un diámetro de 20 mm. El cuerpo moldeado estaba compuesto de lana de plata compactada con un diámetro de fibra de 0,05 mm (densidad del cuerpo moldeado: 3 g/cm³; proporción de cavidades: 75 %). Los ensayos se realizaron en modo de procedimiento adiabático en un reactor de vidrio de cuarzo con un diámetro interno de 20 mm. La adiabasis del reactor se consigue mediante aislamiento pasivo y prescinde completamente de un calentamiento de compensación. Para garantizar una activación de la reacción realizada de modo adiabático en el catalizador de plata, se calentó la mezcla de metanol/agua/aire/nitrógeno hasta 300 °C, ascendiendo a estas temperaturas la proporción molar de metanol/oxígeno a 7:1 y realizándose una dosificación de nitrógeno de 300 NI/h. La activación adiabática se realizó a 300 °C. A continuación se dosificó gradualmente la composición mencionada anteriormente de agua/metanol/aire/nitrógeno. Cuando estaban ajustadas la dosificación y la temperatura del precalentador, tal como se ha descrito anteriormente, el lecho de catalizador con reacción adiabática activada consiguió temperaturas de 595 °C. Se consiguió una carga de gas del catalizador de 95.000 h⁻¹. La mezcla de producto que sale del lecho de catalizador se enfrió en un intercambiador de calor hasta 120 °C. La composición de la mezcla de producto se analizó mediante un cromatógrafo de gases. Con las condiciones mencionadas se consiguieron una conversión de metanol del 99 % y una selectividad de formaldehído del 90 %. Un catalizador de granulado de plata usado convencionalmente, fabricado electrolíticamente (tamaño de fracción de 0,5 mm a 2 mm) consiguió con una conversión de metanol del 99 % una selectividad de formaldehído del 87 %.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

55 La conducción del ensayo con respecto a la dosificación de productos de partida y activación del catalizador correspondía al ejemplo 1, en tanto que no se describa lo contrario. Como catalizador se usó un cuerpo moldeado cilíndrico tridimensional de redes de plata compactadas. El diámetro del hilo de plata ascendía a 0,076 mm. La altura

del cuerpo moldeado de catalizador ascendía a 20 mm, el diámetro se encontraba a 20 mm. Con las condiciones mencionadas se consiguieron una conversión de metanol del 98 % y una selectividad de formaldehído del 90 %. Un catalizador de granulado de plata usado convencionalmente, fabricado electrolíticamente (tamaño de fracción de 0,5 mm a 2 mm) consiguió con una conversión de metanol del 98 % una selectividad de formaldehído del 87 %.

5 **Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)**

La conducción del ensayo con respecto a la dosificación de productos de partida y activación del catalizador correspondía al ejemplo 1, en tanto que no se describa lo contrario. Como catalizador se usó un cuerpo moldeado cilíndrico tridimensional de un hilo de plata tricotado y posteriormente prensado. El diámetro de hilo de plata ascendía a 0,1 mm. La densidad del género de punto prensado ascendía a 3 g/cm³. La altura del cuerpo moldeado de catalizador ascendía a 10 mm, el diámetro se encontraba a 20 mm. Con las condiciones mencionadas se consiguieron una conversión de metanol del 96 % y una selectividad de formaldehído del 91 %. Un catalizador de granulado de plata usado convencionalmente, fabricado electrolíticamente (tamaño de fracción de 0,5 mm a 2 mm) consiguió con una conversión de metanol del 96 % una selectividad de formaldehído del 90 %.

Los parámetros de los ejemplos 1 a 3 están representados en la siguiente figura 1.

15 La figura 1: dependencia de la capacidad del catalizador (rendimiento de formaldehído, con respecto a metanol) del diámetro de hilo del hilo a partir del cual se fabricó el cuerpo moldeado catalítico. Todos los cuerpos moldeados presentan el mismo volumen y la misma densidad. Las condiciones de reacción son idénticas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de formaldehído mediante deshidrogenación oxidativa de metanol en un cuerpo moldeado de catalizador que puede obtenerse mediante conformación tridimensional y/o disposición en el espacio de fibras y/o hilos que contienen plata, **caracterizado porque** el diámetro promedio o la longitud diagonal promedio de una sección transversal esencialmente rectangular o cuadrada de estas fibras y/o hilos que contienen plata se encuentra en el intervalo de 30 μm a 70 μm , la densidad del cuerpo moldeado de catalizador se encuentra en el intervalo de 2 g/cm^3 a 4 g/cm^3 .
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la conformación tridimensional y/o la disposición en el espacio se realiza de manera no ordenada u ordenada.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** las fibras que contienen plata y/o los hilos que contienen plata conformados se encuentran de manera no ordenada y en forma de ovillos.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** las fibras que contienen plata y/o los hilos que contienen plata conformados se encuentran de manera ordenada y en forma de géneros de punto o de redes.

15

Figura 1

