



(51) Clasificación Internacional de Patentes:
H01M 8/24 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2014/070498

(22) Fecha de presentación internacional:
16 de junio de 2014 (16.06.2014)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 201330888 14 de junio de 2013 (14.06.2013) ES

(71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES];
Serrano nº 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores: **BARRERAS TOLEDO, Félix**; Laboratorio De Investigacion En Fluidodinamica Y Tecnologias De La Combustion (LIFTEC), C/ Maria De Luna, 10, E-50018 Zaragoza (ES). **LOZANO FANTOBA, Antonio**; Laboratorio De Investigacion En Fluidodinamica Y Tecnologias De La Combustion (LIFTEC), C/ Maria De Luna, 10, E-50018 Zaragoza (ES). **RODA SERRAT, Vicente**; Laboratorio De Investigacion En Fluidodinamica

Y Tecnologias De La Combustion (LIFTEC), C/ Maria De Luna, 10, E-50018 Zaragoza (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: MODULAR FUEL CELL IN BLOCKS

(54) Título : PILA DE COMBUSTIBLE MODULAR POR BLOQUES

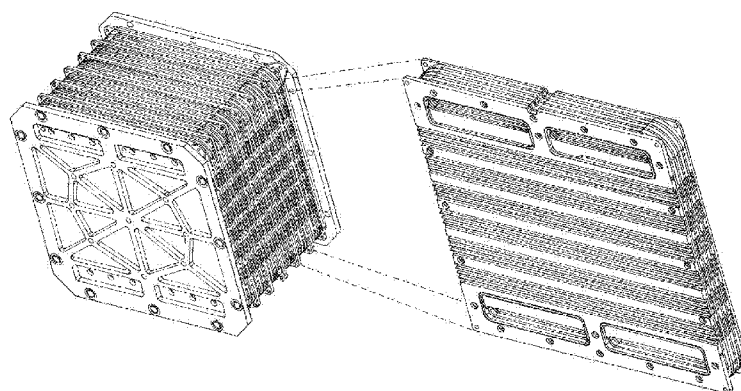


FIG. 1

(57) Abstract: The invention relates to a modular fuel cell characterised in that it comprises: i) at least two blocks of cells (14), each one independently comprising at least two monocells formed by a flat anodic plate, a flat cathodic plate and at least one chemical reaction region located between the two (7); ii) a system for supplying reactive gases from the general collectors to the chemical reaction area; and iii) means for closing each cell and intercoupling the cells.

(57) Resumen: Pila de combustible modular caracterizada porque comprende: i) al menos dos bloques de celdas (14), comprendiendo cada uno de ellos de forma independiente al menos dos monoceldas, formadas éstas por una placa anódicaplana, una placa catódicaplana y al menos un área de reacción químicasituada entre ambas (7); ii) un sistema de suministro de gases reactantes desde los colectores generales hasta el área de reacción química; y iii) medios para cerrar cada celda y acoplarlas entre sí.



WO 2014/198997 A1



CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, **Publicada:**
TG).

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

DESCRIPCIÓN

PILA DE COMBUSTIBLE MODULAR POR BLOQUES

5 SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se sitúa dentro de los sectores energético y eléctrico. En particular, se refiere a pila de combustible modular que puede emplearse en instalaciones domésticas y/o en la industria de la automoción, entre otras
10 aplicaciones.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Desde hace unos años, los científicos e ingenieros se han visto obligados a
15 encontrar fuentes de energía alternativas a la combustión debido a la creciente escasez de combustibles fósiles, el aumento de su precio, así como al aumento de las limitaciones en las emisiones de gases de efecto invernadero impuestas por los compromisos internacionales vigentes. Una posibilidad interesante dentro de este escenario energético es el uso de las pilas de combustible, ya que estos
20 dispositivos electroquímicos convierten la energía química almacenada en un combustible directamente en energía eléctrica y generan, como únicos subproductos, agua y calor. Dentro de las ventajas de las pilas de combustible destacan su bajo nivel de contaminación ambiental, su alta eficiencia y su bajo nivel de ruido. Dependiendo del tipo de electrolito que empleen y el rango de
25 temperatura de trabajo existen diferentes tipos de pilas de combustible. Un tipo de pila muy útil para aplicaciones tan variadas como portátiles (ordenadores portátiles, teléfonos móviles, etc.), móviles (el sector automotor), y estacionarias (como unidades de calor y potencia para viviendas), por su tamaño reducido y su temperatura de trabajo relativamente baja ($<160^{\circ}\text{C}$), es el denominado tipo PEM
30 que se caracteriza por tener una membrana polimérica de intercambio de protones como electrolito.

Una pila de combustible está formada por la conexión, bien sea en serie o en paralelo, de diferentes unidades individuales denominadas comúnmente celdas, las cuales se agrupan en un número suficiente y con un área de reacción química dada, de forma que se asegura la generación de la potencia eléctrica demandada por la aplicación que se desee alimentar. Cada celda consta de dos elementos fundamentales, los sistemas membrana-electrodos (MEAs según la literatura inglesa), que son considerados el corazón de las pilas, y las placas bipolares o monopolares que, siguiendo la analogía humana, son los músculos y huesos que brindan el sostén necesario a la pila.

Las MEAs están formadas por la membrana polimérica, una capa catalítica depositada a cada lado y las capas difusoras formadas por tela o papel carbonoso del mismo tamaño que las capas catalíticas. Las placas de las pilas de combustible son los elementos mecánicos que delimitan cada celda, y suelen incorporar los colectores que distribuyen los reactantes a todas las celdas (entrada y salida), las geometrías de flujo, y el sistema de sellado. Las geometrías de flujo se encuentran en contacto con la parte del electrodo correspondiente y facilitan la llegada de los reactantes hasta las capas catalíticas, su tamaño está definido por el área de reacción química de las MEAs. Además, las pilas de combustible también pueden comprender una serie de componentes adicionales como las placas terminales, las colectoras de corriente, las juntas y sellos, y los tornillos y tuercas que aseguran la estanqueidad de la pila, así como otros elementos de conexión eléctrica y aislamiento tanto eléctrico como térmico.

En el caso de que las placas tengan geometrías de flujo en las dos caras se llaman bipolares, ánodo por un lado y cátodo por el otro; mientras que si la tienen sólo en una cara se denominan monopolares. En este último caso, la cara que no tiene geometría de flujo se puede emplear para formar los canales de refrigeración, en el caso que sea necesario disponer de un sistema para controlar la temperatura de trabajo. Las geometrías de flujo están formadas por canales delimitados por nervios, por los que se distribuyen los fluidos reactantes que se van a consumir en el electrodo correspondiente. Diversas

patentes describen materiales adecuados como constituyentes de las placas, entre ellas: WO 00/22689 (May, B., Hodgson, D.R.) 2000, o WO 95/16287 (Wilkinson, D.P., Lamont, G.J., Voss, H.H., Schwab, C.) 1995.

- 5 En diversos documentos del estado de la técnica se reflejan variantes en sus diseños y composición para la fabricación de placas. Sin embargo debe señalarse que, por parte del peticionario, se desconoce la existencia de alguno que presente características técnicas, estructurales y de configuración semejantes a la pila de combustible objeto de la presente invención.

10

DESCRIPCIÓN

15

Breve descripción de la invención

La presente invención proporciona una pila de combustible formada por diferentes bloques de un número dado de celdas, confiriéndole un carácter modular que
20 permite facilitar y reducir el tiempo de montaje de la pila, elimina las fugas de gases hacia el exterior y, lo que es más importante, minimiza las tareas de mantenimiento en caso de que alguna(s) celda(s) funcione de manera defectuosa.

25 Así, la pila de combustible objeto de la presente invención permite la sustitución de un bloque por otro de forma inmediata y sin necesidad de desmontar las celdas individuales del resto de los bloques, lo cual representa una gran ventaja respecto al estado de la técnica conocido hasta el momento. Aunque al sustituir el bloque defectuoso sí es necesario interrumpir el
30 funcionamiento de la pila, su posterior puesta en marcha es muy rápida ya que no es necesario realinear todas las celdas.

En realizaciones preferidas de la presente invención, cada bloque está formado por 5 tipos diferentes de placas monopolares para garantizar que cada monocelda quede perfectamente cerrada mediante tornillos. Adicionalmente, los diferentes bloques pueden unirse entre sí mediante
5 tornillos para obtener el voltaje y la potencia de la pila deseados. Al montar cada bloque se crean los colectores de entrada y salida para los dos gases. Preferiblemente, el suministro de gases a las geometrías de flujo (7) de las placas se realiza desde la parte trasera de las mismas, minimizando así las fugas de gases y simplificando el sistema de sellado.

10

En realizaciones preferidas de la presente invención, las pilas de combustible que emplean como electrolito una membrana polimérica de intercambio protónico, pilas conocidas como de tipo PEM, bien sean de baja (hasta 80°C) como de alta temperatura (hasta 180°C), alimentadas con hidrógeno o metanol
15 directo. Sin embargo, también se considera objeto de la presente invención cualquier otro tipo de pila de combustible que presente geometría plana, por ejemplo, óxido sólido, carbonato fundido, ácido fosfórico, etc.

Las pilas de combustible que se describen en esta solicitud de patente pueden
20 utilizarse para aplicaciones muy variadas, que abarcan desde las portátiles basadas en micropilas como por ejemplo, cargadores de móviles y suministro de energía para ordenadores portátiles, entre otros; las estacionarias como unidades de alimentación ininterrumpida o de back-up, unidades de calor y potencia para casas y urbanizaciones, etc.; así como las aplicaciones móviles,
25 por ejemplo, automóviles, sillas de rueda, vehículos especiales, etc..

Descripción detallada de la invención

En un primer aspecto, la presente invención proporciona una pila de combustible modular caracterizada porque comprende:
30

i) al menos dos bloques de celdas (14), comprendiendo cada uno de ellos de forma independiente al menos dos monoceldas, formadas éstas por una placa

anódica plana, una placa catódica plana y al menos un área de reacción química (7) situada entre ambas;

ii) un sistema de suministro de gases reactantes desde los colectores generales hasta el área de reacción química; y

5 iii) medios para cerrar cada celda y acoplarlas entre sí.

En esta solicitud de patente se entiende por “placa catódica plana” o “placa anódica plana” aquella cuyo plano basal no está curvado.

10 En una realización preferida, la presente invención se refiere a una pila de combustible modular que emplea como electrolito una membrana polimérica de intercambio protónico, pila conocida como de tipo PEM. Estas pilas pueden ser de baja temperatura, es decir, operan a una temperatura hasta 80°C; ó de alta temperatura, es decir, operan a una temperatura hasta 180°C. En ambos
15 casos pueden estar alimentadas con hidrógeno ó metanol directo.

Sin embargo, también se considera objeto de la presente invención cualquier otro tipo de pila de combustible que presente geometría plana, es decir, que comprenda placas planas, por ejemplo, óxido sólido, carbonato fundido, ácido
20 fosfórico, etc.

Los bloques de placas que conforman el carácter modular de la pila de combustible de la invención pueden tener cualquier forma por ejemplo, cuadrada, rectangular, circular u ovalada; siempre que alberguen de forma
25 correcta todos los elementos necesarios para garantizar el funcionamiento adecuado del dispositivo.

Las placas comprendidas en los diferentes bloques pueden ser placas monopolares o placas bipolares. Las placas bipolares presentan geometría de
30 flujo por ambas caras y pueden actuar de ánodo o cátodo; mientras que las placas monopolares anódicas o catódica presentan geometría de flujo únicamente por una de las caras, denominada cara delantera en esta solicitud

de patente, pudiendo ser la cara trasera lisa o comprender canales para permitir la circulación de un fluido refrigerante.

5 En otra realización preferida, las placas que conforman los bloques comprendidos en la pila de combustible modular tal como se describe en esta solicitud de patente comprende orificios roscados (10 a) y pasantes (10 b) alternados. Estos medios de cierre y acoplamiento permiten cerrar cada monocelda y acoplarlas entre sí para formar los bloques mediante tornillos u otros medios equivalentes.

10 En otra realización preferida, la pila de combustible tal como se describe en esta solicitud de patente comprende un sistema de suministro de gases reactantes que va desde la parte trasera de las placas, donde los colectores generales (1) se comunican mediante un rebaje (2) hasta las geometrías de flujo (7) de las caras delanteras de las placas. El sistema de suministro de gases reactantes desde
15 los colectores generales hasta las geometrías de flujo por la parte trasera de las placas permite optimizar el montaje, minimizar el riesgo de fugas y simplificar el tiempo y las tareas de mantenimiento.

Preferiblemente, los rebajes (12) tienen nervios (13) que permiten una mayor
20 solidez y aumentan la zona de contacto eléctrico entre las caras traseras de las placas cuando los colectores de alimentación son grandes.

Adicionalmente, la zona de los rebajes en la cara trasera de las placas para el suministro de gases puede tener cualquier forma, por ejemplo, cuadrada,
25 rectangular, circular u ovalada, siempre que sirva para minimizar el área total de las placas.

En otra realización preferida, las placas finales de cada bloque comprendido en la pila de combustible modular tal como se describe en esta solicitud de patente,
30 presentan unas pestañas (4, 5) con orificios (11) que facilitan la unión eléctrica con bloques contiguos.

En otra realización preferida, la pila de combustible de la presente invención comprende alojamientos alrededor de las áreas activas (8) y los colectores generales (9) en la cara delantera de las placas, así como alrededor del sistema de suministro de gases de las caras traseras de las placas. Estos alojamientos permiten la colocación de juntas, sellos u otros medios de sellado para evitar el escape de los gases reactantes.

Con el objetivo de minimizar el riesgo de fugas de gases reactantes y simplificar el tiempo y las tareas de mantenimiento, la pila de combustible modular objeto de la presente invención consta preferiblemente de cinco tipos diferentes de placas monopolares o cuatro tipos en el caso de placas bipolares, para garantizar que cada celda individual, también llamada monocelda, quede perfectamente cerrada mediante tornillos. Los bloques pueden unirse entre sí mediante tornillos para obtener el voltaje y la potencia de la pila deseados. Al montar cada bloque se crean los colectores de entrada y salida para los dos gases.

En una realización preferida, las monoceldas comprendidas en la pila de combustible modular tal como se describe en esta solicitud de patente, comprenden una placa monopolar anódica y una placa monopolar catódica. El uso de placas monopolares facilita el cierre de cada monocelda individual y su sustitución en caso de ser necesario sin alterar el resto de las celdas del bloque.

En una realización aún más preferida, la placa monopolar catódica tiene canales (6) en la cara trasera, es decir, la cara opuesta de la placa al área de reacción química (7). Estos canales permiten la circulación de un fluido de refrigeración y, por ello, son especialmente ventajosos en pilas de combustible con áreas de reacción grandes, ya que éstas generan gran cantidad de calor que hay que extraer para mantener la temperatura de funcionamiento en los valores recomendados por los fabricantes de las MEAs.

En otra realización aún más preferida, los bloques de celdas (14) comprendidos

en la pila de combustible de la presente invención, comprenden:

- a) una placa monopolar anódica final,
- b) al menos una placa monopolar anódica interna,
- c) al menos una placa monopolar catódica interna par,
- 5 d) al menos una placa monopolar catódica interna impar, y
- e) una placa monopolar catódica final,

donde las placas finales presentan pestañas (4, 5) con orificios (11) para unir bloques contiguos, y donde los orificios pasantes de una placa monopolar catódica interna par corresponden con los orificios roscados de una placa
10 monopolar catódica impar y viceversa. Esta alternancia de orificios pasantes y roscados permite cerrar cada celda individualmente

Las placas pueden obtenerse por métodos de fabricación conocidos por el experto en la materia, por ejemplo, mediante mecanizado, moldeado,
15 electroerosión o estampado, entre otros.

La pila de combustible modular objeto de la invención puede incorporar adicionalmente otros elementos en las placas de las pilas de combustible como por ejemplo:

- 20 - un alojamiento para la colocación de una resistencia eléctrica en el caso de que la pila sea de alta temperatura para facilitar el calentamiento de la pila y disminuir el tiempo de arranque,
- placas terminales con los alojamiento para los tornillos de cierre, y/o
- placas colectoras de corriente que sirven para conectar la pila a la
25 aplicación dada.

En otra realización preferida, la pila de combustible de la presente invención puede comprender tornillos distribuidos en la zona central de las placas terminales (17). Estos permiten mejorar el contacto eléctrico entre las caras
30 delanteras de las placas y los sistemas membrana-electrodos.

En una realización aún más preferida, la pila de combustible tal como se

describe en esta solicitud de patente comprende unas placas (19) para ayudar a transmitir la presión ejercida por los tornillos centrales (17) a las celdas de los diferentes bloques (14).

- 5 En otra realización preferida, las placas comprendidas en la pila de combustible de la presente invención están fabricadas en un material seleccionado del grupo que consiste en metales, óxidos metálicos, compuestos poliméricos y grafito.
- 10 En otra realización preferida, cuando se requieren condiciones de explotación de la pila, en particular presión y caudal de fluidos, con régimen de circulación “intermitente” del gas oxidante en los cátodos, el conducto de salida incorpora un sistema de control que permite, mediante una válvula de drenaje, el cierre del circuito durante un tiempo dado, haciendo que se sobrepresione
- 15 ligeramente el cátodo. Esta operación permite que, al abrirse dicha válvula de drenaje, el gas arrastre las gotas de agua generadas por la reacción química de forma más eficiente. En el caso del ánodo, trabajando en régimen “cerrado”, también se requiere un sistema de control mediante una válvula de drenaje que chequea el valor de la presión, y un sistema de purgado.

20

Debe entenderse que también forma parte de la presente invención el bloque de celdas (14) descrito en esta solicitud de patente.

- En particular, también forma parte de la presente invención el bloque de celdas
- 25 (14) tal como se describe en esta solicitud de patente que comprende:

- a) una placa monopolar anódica final,
- b) al menos una placa monopolar anódica interna,
- c) al menos una placa monopolar catódica interna par,
- d) al menos una placa monopolar catódica interna impar, y
- 30 e) una placa monopolar catódica final,

donde las placas finales presentan pestañas (4, 5) con orificios (11) para unir bloques contiguos, y donde los orificios pasantes de una placa monopolar

catódica interna par corresponden con los orificios roscados de una placa monopolar catódica impar y viceversa.

5 A la vista de las figuras, y de acuerdo con la numeración adoptada, se puede observar en ellas un ejemplo de realización preferente de la invención, la cual comprende las partes y elementos que se indican y describen en detalle a continuación.

10 Así, tal y como se observa en la figura 2, podemos describir uno de los bloques que conforma una pila modular formada por placas monopolares. Concretamente, en este ejemplo de realización, en el cual el bloque está formado por 5 celdas, podemos ver los colectores generales de circulación de los gases reactantes (1), los rebajes practicados en las caras traseras (2) de las placas monopolares catódicas para facilitar la alimentación de éstos a las áreas de reacción química, 15 los canales de alimentación o extracción de los gases (3), las pestañas que presentan las últimas placas ánodo (4) y cátodo (5) del bloque y que sirven para unir ese bloque con las placas correspondientes de los dos bloques contiguos, y los canales de refrigeración (6) que se forman al ensamblar las caras opuestas de las placas ánodo y cátodo.

20

En la figura 3 se muestran las dos caras de una placa monopolar cátodo, donde el gas reactante que circula por los colectores (1) pasa a través del rebaje practicado en la cara trasera (2) que comunica al colector general (1) con el canal (3), permitiendo el suministro del gas a las geometrías de flujo que están en las caras 25 delanteras.

En las figuras 4, 5, 6, 7 y 8 se muestran las dos caras de los cinco tipos de placas diferentes que forman un bloque, sea cual sea el número de celdas. Como se observa en las figuras 4 y 5, las cuales representan las dos caras de placas 30 monopolares anódicas, sus caras traseras (fig. 4b y 5b) son lisas, a diferencia de las placas monopolares catódicas, las cuales tienen unos canales (6) que se pueden emplear como refrigeración para mantener la temperatura de la pila en el

rango recomendado por el fabricante de las MEAs. En su cara delantera (fig. 4a y 5a), alrededor de la zona de la geometría de flujo (7) donde se posicionan las MEAs, ambas placas presentan un alojamiento (8) donde se coloca una junta de material, o sello, deformable para evitar la fuga de gases reactantes al exterior, así como el cruce de éstos entre el electrodo cátodo y el ánodo. Por otra parte, las placas monopolares anódicas presentan alojamientos para juntas en la zona que rodea los colectores en la cara principal (9), mientras que lo mismo ocurre alrededor del sistema de alimentación de gases en la cara trasera de las placas cátodo (9) en las figuras 6 y 7. En este ejemplo los canales están agrupados en varios bloques porque la presencia de los orificios destinados a los tornillos de cierre de las celdas (10a, 10b) impide disponer de toda la superficie de la placa para esta función. La placa inicial anódica (figura 4) y la placa final catódica (figura 8) presentan orificios (11) en sus cuatro esquinas que permiten acoplar bloques entre sí o ensamblarlas con las placas colectoras de corriente si se trata de los bloques de los extremos de la pila.

Una vez que el gas llega a la zona de reacción, se distribuye a través de la geometría de flujo (7) que tenga la pila, por ejemplo, canales paralelos, interdigitados, del tipo “espina de pez” o en bloque serpentín-paralelo, y se difunde a través de las capas difusoras llegando a las capas catalíticas. En el caso del ánodo, el combustible, generalmente hidrógeno, se separa con ayuda de los centros de platino que actúan como catalizadores, en electrones y protones, atravesando estos últimos la membrana polimérica electrolítica. Los electrones por su parte, migran de nuevo hacia las placas para pasar así al cátodo de la siguiente celda, o aportar la energía eléctrica al consumidor. En la zona catódica los electrones se recombinan en el cátodo con los protones H^+ y el O_2 , generando agua. El excedente de gases reactantes que no se consume totalmente sale de las placas por los canales hacia los colectores generales y de ahí se conducen fuera de la pila.

30

Llegados a este punto es importante detallar el proceso de ensamblaje de uno de los bloques, por ejemplo, de 5 celdas, comprendido en la pila de combustible

objeto de la presente invención. Si se comienza con la placa ánodo final del bloque, como la mostrada en la figura 4, una vez que la MEA se posiciona en la zona de reacción sobre la geometría de flujo (7), en todos los agujeros roscados (10 a) de la misma se colocan arandelas fabricadas de un material que no conduzca la corriente eléctrica en los asientos mecanizados en la cara delantera. A modo de ejemplo, y sin que esto limite el alcance de la patente, estas arandelas pueden ser cerámicas, plásticas o fabricadas de polímeros resistentes a la temperatura de funcionamiento definida por el fabricante de la MEA.

10

A continuación, sobre ella se coloca una placa monopolar cátodo impar, como la mostrada la figura 7, con la cara delantera apoyada sobre la cara superior de la MEA, quedando la cara trasera con los canales de refrigeración (6) hacia arriba. Se colocan todas las arandelas en los asientos practicados alrededor de todos los agujeros pasantes (10 b) y se colocan los tornillos adecuados en ellos. Posteriormente, con ayuda de un destornillador, una llave dinamométrica, o cualquier otra herramienta útil se atornillan en los correspondientes orificios roscados de la placa ánodo final del bloque, quedando cerrada la primera celda. Debe hacerse notar, que el resto de agujeros roscados de la placa monopolar catódica (10 a) quedan libres. Asimismo, además de la presencia de agujeros roscados en lugar de pasantes, la placa monopolar ánodo final se diferencia de las que forman las celdas internas del bloque por ser algo más grande al no estar redondeados sus extremos, ya que en los mismos hay sendos orificios (11) que permiten su unión con la placa catódica final de otro bloque (si es un bloque intermedio), o con la correspondiente placa colectora de corriente en el caso que sea el bloque de uno de los extremos de la pila.

20
25

Una vez finalizado el proceso de cierre de la primera celda, se coloca una placa monopolar ánodo interna, como la mostrada en la figura 5, haciendo coincidir su cara trasera lisa sobre la cara con los canales de refrigeración (6) de la placa monopolar cátodo ya montada. De forma consecutiva, se posiciona

30

una nueva MEA sobre la geometría de flujo (7), así como las arandelas en los
asientos practicados alrededor de los tornillos pasantes que coinciden con los
roscados de la placa cátodo anterior que quedaron libres. Luego se coloca una
placa monopolar cátodo par, como la representada en la figura 6, de nuevo
5 con la cara con la geometría de flujo (7) apoyada sobre la cara superior de la
MEA, quedando la cara trasera con los canales de refrigeración (6) hacia
arriba. Se colocan todas las arandelas en los asientos practicados alrededor
de los agujeros pasantes (10 b) y se colocan los tornillos en ellos. Estos
tornillos pasan a través de los orificios practicados en la placa monopolar
10 ánodo (10 b) y se enroscan en los correspondientes de la placa monopolar
cátodo de la celda anterior (10 a), tal y como ya se hizo en la celda anterior,
con ayuda de un destornillador, una llave dinamométrica, o cualquier otra
herramienta útil, quedando cerrada la segunda celda. En este caso, los
orificios roscados de la placa monopolar cátodo vuelven a quedar libres,
15 siendo su posición alterna con respecto a los de la placa monopolar cátodo
impar de la celda anterior y de la siguiente.

Este proceso se repite para todas las celdas internas que presente el bloque.
El bloque queda totalmente cerrado al enroscar los tornillos colocados en los
20 agujeros pasantes de la placa monopolar cátodo final, como la representada
en la figura 8, en los agujeros roscados de la placa monopolar cátodo de la
celda inmediata anterior. Como ya se indicó, en el ejemplo que se presenta el
bloque consta de 5 celdas y, por ello, la configuración de los agujeros de la
placa cátodo final de bloque coincide con el de una celda impar. Al igual que
25 sucedió con la placa monopolar ánodo final de bloque, la monopolar cátodo
final es también más grande que la internas al no estar redondeados sus
extremos, ya que en los mismos están los orificios (11) que permiten su unión
con la placa anódica final de otro bloque (si es un bloque intermedio), o con la
correspondiente placa colectora de corriente en el caso que sea el bloque de
30 uno de los extremos de la pila.

En la figura 7 se muestra una variante de las placas monopolares cátodo, donde la

zona de rebaje (12) de los cuatro canales por donde circulan los gases reactantes y que permite la alimentación de gases hacia la geometría de flujo, dispone de unos nervios (13). Este sistema permite, a las pilas que cuenten con canales de alimentación grandes, darle una mayor solidez y aumentar la zona de contacto
5 eléctrico entre las caras traseras de ambas placas.

Finalmente, en la figura 9 se muestra un ejemplo de montaje final de una pila formada por 8 bloques de celdas (14), donde se observan los orificios en los que se colocan los conectores para la alimentación y salida de los gases reactantes
10 (15). Además, se detalla el sistema de cierre, formado por los tornillos externos (16) que son los que compactan la pila, y un número determinado de tornillos centrales (17) que ayudan a mejorar el contacto eléctrico en la zona central que coincide con la de reacción química. En la figura se puede ver también la presencia de las placas colectoras de corriente (18) que disponen de unas
15 pestañas donde se sujetan los cables de conexión eléctrica entre la pila y la aplicación dada, las placas transmisoras de presión (19) que como su nombre indica transmiten la fuerza de los tornillos centrales a todas las placas, y las placas terminales (20).

20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Para complementar la descripción y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte
25 integrante de dicha descripción, un juego de figuras en donde, con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

La figura 1 muestra un dibujo isométrico que esquematiza el montaje de una pila formada por 6 bloques de 5 celdas cada uno y un detalle ampliado de uno de los
30 bloques de 5 celdas totalmente cerrado.

La figura 2 muestra un bloque de 5 celdas formado por placas monopolares con

unas aberturas rectangulares grandes que forman los colectores de gases y otras pequeñas para la alimentación de los mismos a las geometrías de flujo, donde la cara trasera de las placas ánodo es lisa y la de las placas cátodo tiene una serie de canales que se emplean como sistema de refrigeración.

5

La figura 3 muestra una imagen aumentada de la zona de suministro de gases de una placa monopolar cátodo tanto de la cara delantera de reacción química (fig. 3a) como la cara trasera de refrigeración (fig. 3b), donde se detalla el rebaje practicado en la cara trasera que comunica el colector general con el canal de alimentación para permitir la llegada de los gases reactantes hasta la geometría de flujo.

10

La figura 4 muestra las dos caras de la placa monopolar ánodo final del bloque (fig. 4a corresponde a la cara delantera y fig. 4b corresponde a la cara trasera) donde se observan el sistema de circulación de gases formado por los colectores generales y las ranuras de entrada y salida a las geometrías de flujo, el sistema de juntas empleado para evitar las fugas de gases y los orificios con rosca donde enroscarán los tornillos desde una placa monopolar cátodo impar que facilitan el correcto cierre de la primera celda.

15

20

La figura 5 muestra las dos caras de una placa monopolar ánodo que forma las celdas individuales internas (fig. 5a corresponde a la cara delantera y fig. 5b corresponde a la cara trasera), donde se observa el sistema de circulación de gases formado por los colectores generales y los canales de entrada y salida de los gases a las geometrías de flujo, el sistema de juntas empleado para evitar las fugas de gases y los orificios pasantes, de los cuales sólo se usa la mitad en dependencia de la posición que ocupe la celda en el módulo, por donde pasan los tornillos que facilitan el correcto cierre de la celda.

25

La figura 6 muestra las dos caras de una placa monopolar cátodo par que forma las celdas pares internas (fig. 6a corresponde a la cara delantera y fig. 6b corresponde a la cara trasera), con el sistema de circulación de gases formado por

30

los colectores generales, los rebajes en la cara trasera y los canales de entrada y salida de los gases a las geometrías de flujo, el sistema de juntas empleado para evitar las fugas de gases y los orificios, unos roscados y otros pasantes, para colocar los tornillos que facilitan el correcto cierre de las celdas.

5

La figura 7 muestra las dos caras de una placa monopolar cátodo impar que forma las celdas impares internas, donde se detalla una variante en el sistema de alimentación de los gases reactantes en el cual se coloca una serie de nervios en el rebaje practicado en la cara trasera.

10

La figura 8 muestra las dos caras de la placa monopolar cátodo final del bloque (fig. 8a corresponde a la cara delantera y fig. 8b corresponde a la cara trasera) donde se observan el sistema de circulación de gases formado por los colectores generales y las ranuras de entrada y salida a las geometrías de flujo, el sistema de juntas empleado para evitar las fugas de gases y los orificios pasantes donde se colocarán los tornillos que facilitan el correcto cierre de la última celda, los cuales enroscan en la placa monopolar cátodo par anterior.

15

La figura 9 muestra el dibujo isométrico del montaje final de una pila formada por 8 bloques de celdas y donde se observa el sistema de cierre formado por las placas terminales, los tornillos externos, los tornillos centrales, las placas colectoras de corriente y las placas transmisoras de presión.

20

La figura 10 muestra la curva de polarización obtenida para un bloque de 5 celdas y que se describe en el ejemplo de realización del objeto de la invención.

25

EJEMPLO DE REALIZACIÓN

El ejemplo que a continuación se describe, no debe entenderse como una limitación del alcance de la invención.

30

Para este ejemplo, se montó un pequeño stack formado por un único bloque de 5

celdas con arquitectura de tipo *cátodo cerrado*. Para facilitar el diseño y ahorrar costes, se emplearon placas monopolares refrigeradas. En este caso, la geometría de flujo (*espina de pez*) se mecanizó únicamente en la cara principal de cada placa, mientras que la otra cara fue diferente dependiendo si se

5 trataba de una placa ánodo o cátodo. La cara trasera de las placas ánodo eran lisas, mientras que en las caras traseras de las placas cátodo se mecanizaron los canales de refrigeración. Al montarse las celdas, los canales de refrigeración se formaron entre la cara trasera lisa de la placa ánodo de una celda y la cara trasera que tiene mecanizados los canales de la placa cátodo

10 de la celda contigua.

Las placas se fabricaron en aluminio y, para evitar la corrosión se les depositó una capa de nitruro de cromo de 2 μm de espesor. Para poder mecanizar los canales de refrigeración y el rebaje del sistema de alimentación de gases en las caras

15 traseras de las placas monopolares cátodo, se eligió un espesor para las mismas de 5 mm, mientras que las monopolares anódicas se mecanizaron en planchas con un espesor de 2 mm. Los canales de refrigeración se distribuyeron en 6 bloques de 4 canales cada uno, todos con una profundidad de 2,5 mm y un ancho de 5,5 mm, separados por nervios de 1 mm espesor.

20

El área activa de las MEAs empleadas en esta pila (605 cm^2) se cubrió con una geometría de flujo de tipo "*espina de pez*" con 46 canales de una longitud de 741 mm, un ancho de 1 mm y una profundidad también de 1 mm los cuales se mecanizaron en las caras principales de los placas monopolares. Para

25 minimizar la fuerza de apriete de los tornillos, se decidió rebajar toda la superficie de la geometría de flujo 0,3 mm, consiguiendo así posicionar fácilmente la MEA en la zona de flujo de los gases reactantes. Por otra parte, para impedir las fugas de gases, se mecanizó un pequeño canal rectangular de 1,2 mm de ancho y 0,3 mm de profundidad rodeando todas las zonas más

30 propensas (colectores de gases y área activa) en la que se depositó una junta de la silicona *Loctite® 5910* que soporta la alta temperatura de trabajo y que actúa como sello. La deposición de la silicona se hizo con un robot

programable, el cual permite variar las dimensiones del cordón en función de la aguja empleada, la velocidad de desplazamiento y la presión de inyección.

La cara delantera de las placas monopolares anódicas tenían un rebaje de una
5 profundidad de 0,4 mm donde se alojó un hilo de resistencia eléctrica. De esta forma, se permite un calentamiento por conducción más rápido y uniforme de toda la superficie de la MEA, logrando la temperatura de trabajo (160°C) en breve tiempo, con lo que se minimizaba el tiempo de arranque de la pila. Esta solución se limita a colocar la resistencia dentro del canal mecanizado,
10 quedando el hilo comprimido entre las caras principales de las dos placas monopolares al ser montada cada celda.

Para garantizar de forma simultánea un adecuado contacto eléctrico entre todos los elementos y el correcto cierre de la pila se colocaron 12 tornillos
15 externos y se distribuyeron otros 13 tornillos en la parte central de las placas terminales. El par de apriete aplicado a todos los tornillos que cierran las celdas individuales fue de $1 \pm 1,5$ N-m, mientras que tanto los tornillos externos como los centrales de las placas terminales se les aplicó un par de 15 N-m. Una vez cerrada la pila, se verificó que no existían fugas de gases al exterior
20 ni tampoco cruce de gases entre ánodo y cátodo, haciendo circular nitrógeno a una presión un poco superior a la presión final de trabajo.

Cuando se terminó el proceso de ensamblaje y cierre de la pila, tal y como ha descrito anteriormente, se realizó el acondicionamiento del dispositivo
25 siguiendo el protocolo establecido. En este caso, la pila se mantuvo funcionando durante más de 10 horas en condiciones estacionarias a 160°C y con un caudal de hidrógeno de 24,8 NI/min y otro de 34,7 NI/min de oxígeno, los cuales corresponden a densidad de corriente de $0,2 \text{ A/cm}^2$, la cual se ajusta mediante una carga electrónica dinámica, y una estequiometría de 1,25
30 y 3,5, respectivamente. Terminado el acondicionamiento, se comenzó a variar la corriente demanda al bloque con ayuda de la carga electrónica dinámica, y se obtuvieron los correspondientes valores de voltaje. La curva de polarización

obtenida para los parámetros óptimos de trabajo (presión manométrica de 0,8 bar en cátodos y 0,5 en ánodos, así como una estequiometría de 1,2 para el H₂ y de 4 para el O₂) se muestra en la figura 10. Como se puede ver, se obtiene una potencia máxima de 650 W, a una corriente de 330 A (0.545 A/cm²). Por
5 tanto, para una pila de 8 bloques, como la mostrada en la figura 9, la potencia producida en estado estacionario será cercana a los 5,2 kW.

REIVINDICACIONES

1. Pila de combustible modular caracterizada porque comprende:
 - i) al menos dos bloques de celdas (14), comprendiendo cada uno de ellos de forma independiente al menos dos monoceldas, formadas éstas por una placa anódica plana, una placa catódica plana y al menos un área de reacción química situada entre ambas (7);
 - ii) un sistema de suministro de gases reactantes desde los colectores generales hasta el área de reacción química; y
 - 10 iii) medios para cerrar cada celda y acoplarlas entre sí.
2. Pila de combustible modular según la reivindicación 1, donde la pila es tipo PEM.
- 15 3. Pila de combustible modular según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde las placas que conforman un bloque comprenden orificios roscados (10 a) y pasantes (10 b) alternados.
- 20 4. Pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el sistema de suministro de gases reactantes tiene lugar desde la parte trasera de las placas, donde los colectores generales (1) se comunican mediante un rebaje (2) hasta las geometrías de flujo (7) de las caras delanteras de las placas.
- 25 5. Pila de combustible la reivindicación 4, donde los rebajes del sistema de suministro de gases (12) tienen nervios (13).
- 30 6. Pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde las placas finales de cada bloque presentan unas pestañas (4, 5) con orificios (11).
7. Pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que

comprende alojamientos alrededor de las áreas activas (8) y los colectores generales (9) en la cara delantera de las placas, así como alrededor del sistema de suministro de gases de las caras traseras de las placas.

5 8. Pila de combustible modular según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde las monoceldas comprenden una placa monopolar anódica y una placa monopolar catódica.

9. Pila de combustible modular según la reivindicación 8, donde la placa
10 monopolar catódica tiene canales (6) en la cara trasera.

10. Pila de combustible modular según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, donde los bloques de celdas (14) comprenden:

- a) una placa monopolar anódica final,
- 15 b) al menos una placa monopolar anódica interna,
- c) al menos una placa monopolar catódica interna par,
- d) al menos una placa monopolar catódica interna impar, y
- e) una placa monopolar catódica final,

donde las placas finales presentan pestañas (4, 5) con orificios (11) para unir
20 bloques contiguos, y donde los orificios pasantes de una placa monopolar catódica interna par corresponden con los orificios roscados de una placa monopolar catódica impar y viceversa.

11. Pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,
25 que comprende tornillos distribuidos en la zona central de las placas terminales (17).

12. Pila de combustible según la reivindicación 11, que comprende unas placas
(19) que ayudan a transmitir la presión ejercida por los tornillos centrales (17) a las
30 celdas de los diferentes bloques (14).

13. Pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12,

donde las placas están fabricadas en un material seleccionado del grupo que consiste en metales, óxidos metálicos, compuestos poliméricos y grafito.

14. Pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13,
5 donde los conductos de salida de los gases reactantes que no se consumen presentan sendas válvulas de drenaje.

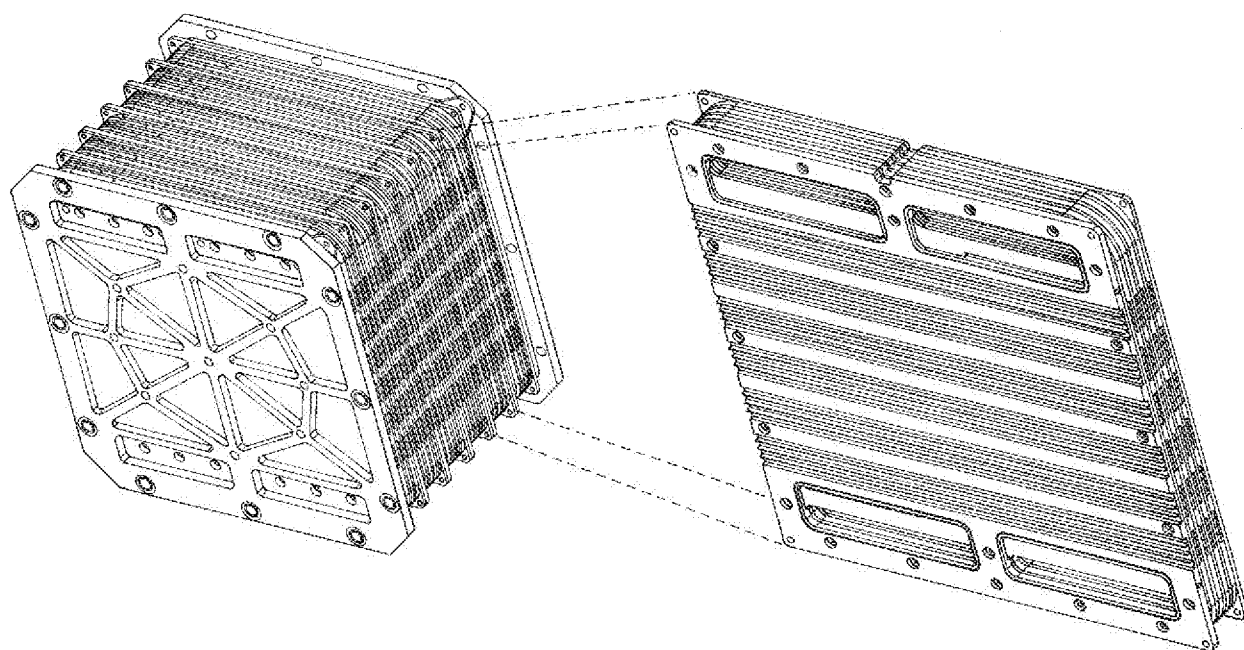


FIG. 1

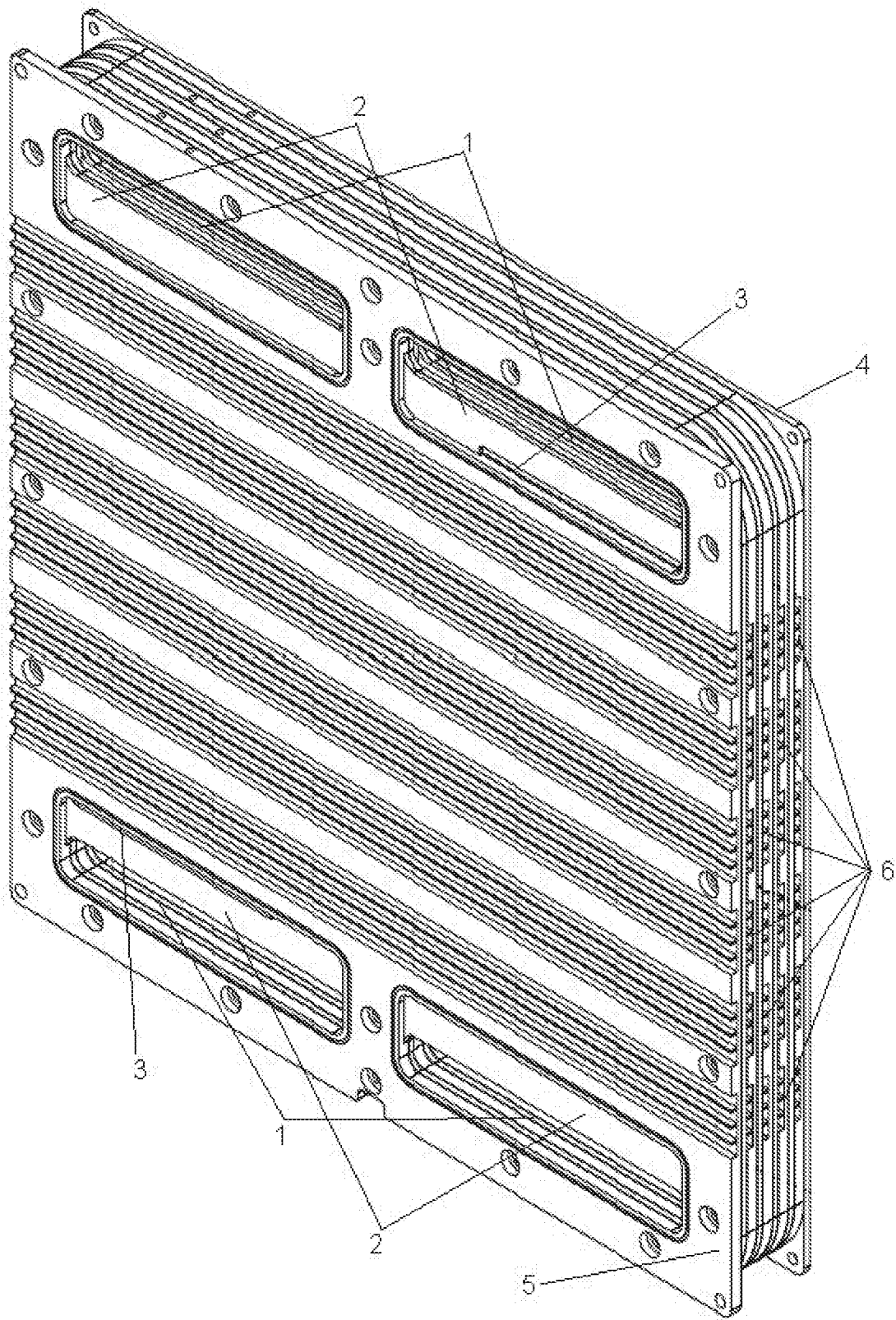


FIG. 2

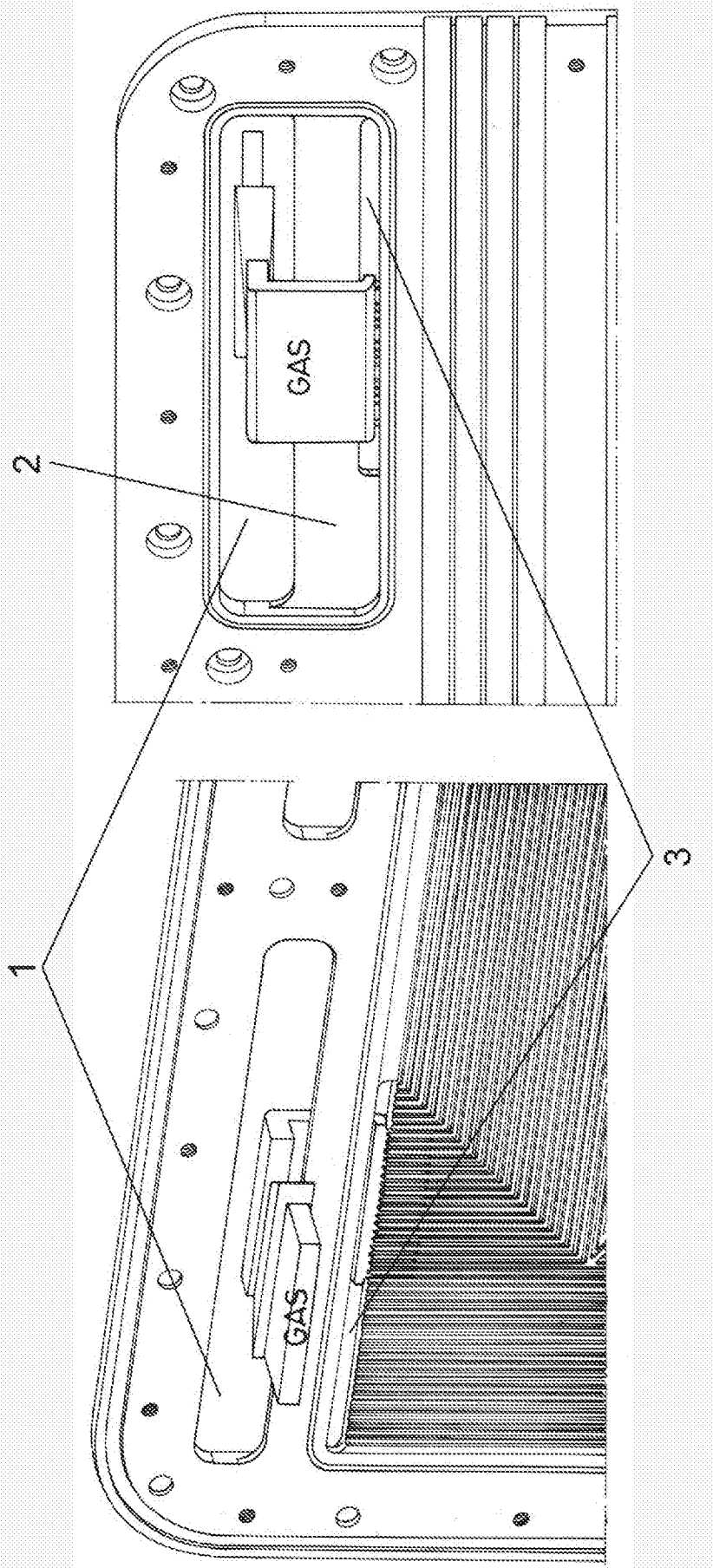


FIG. 3b

FIG. 3a

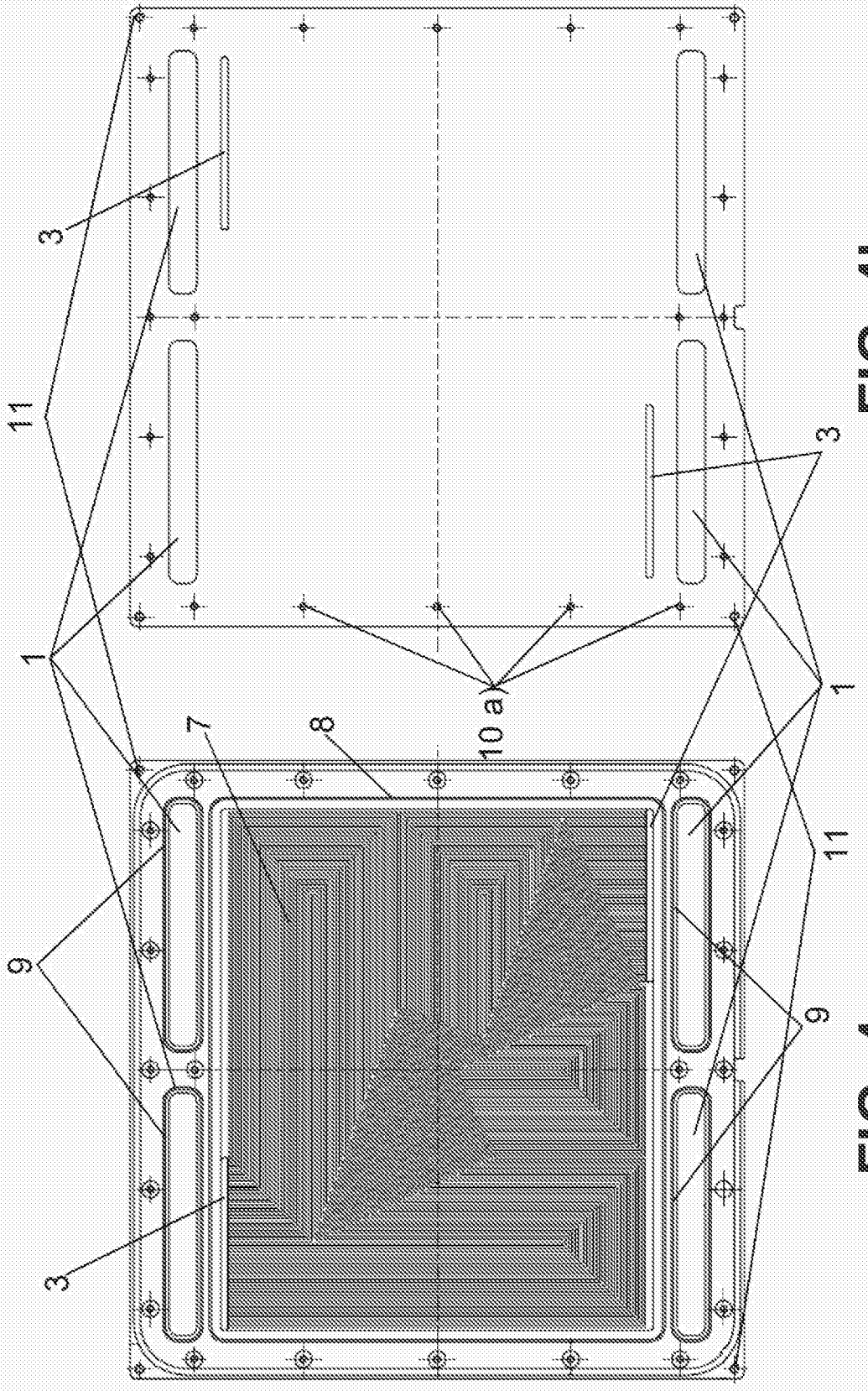


FIG. 4b

FIG. 4a

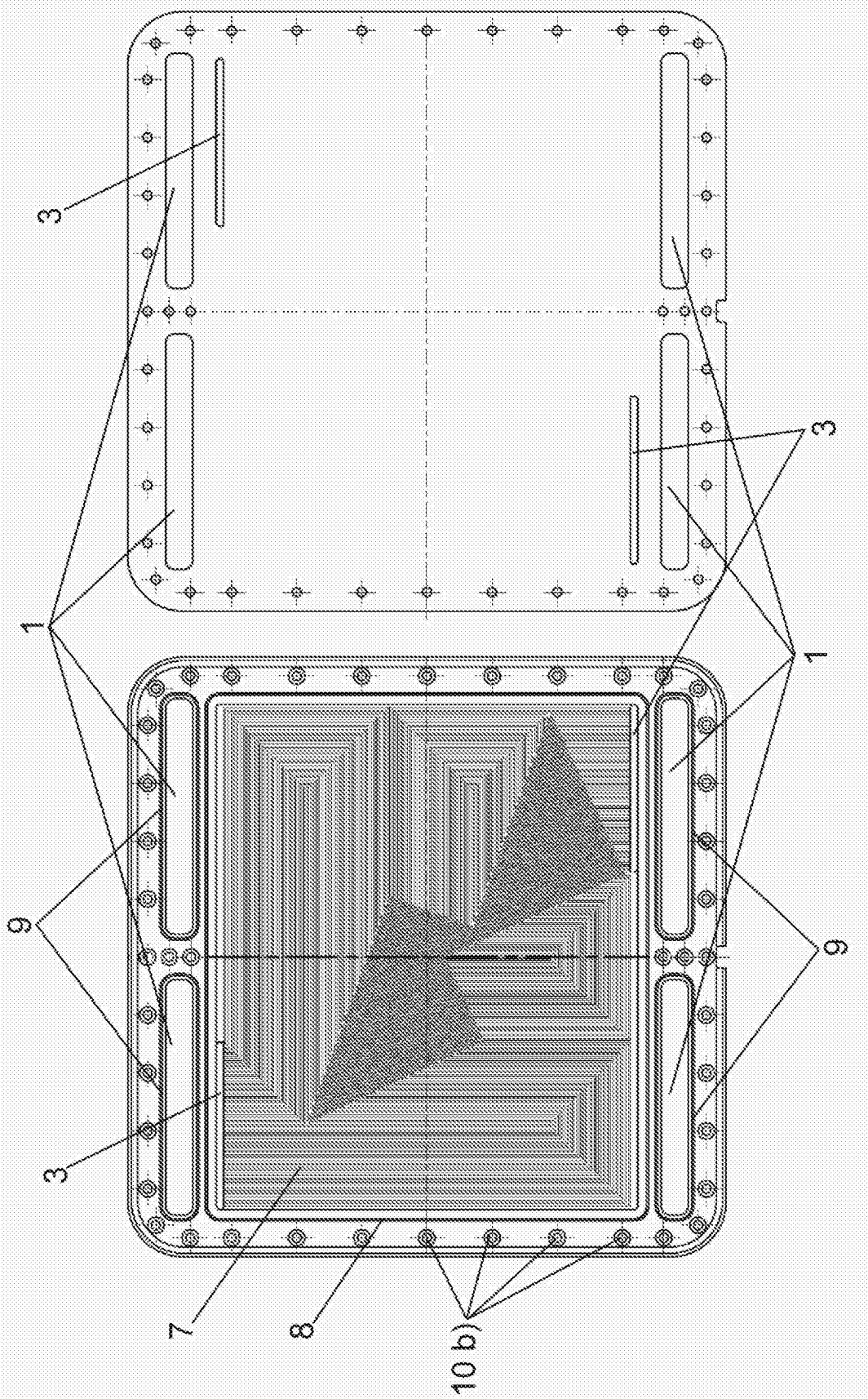


FIG. 5b

FIG. 5a

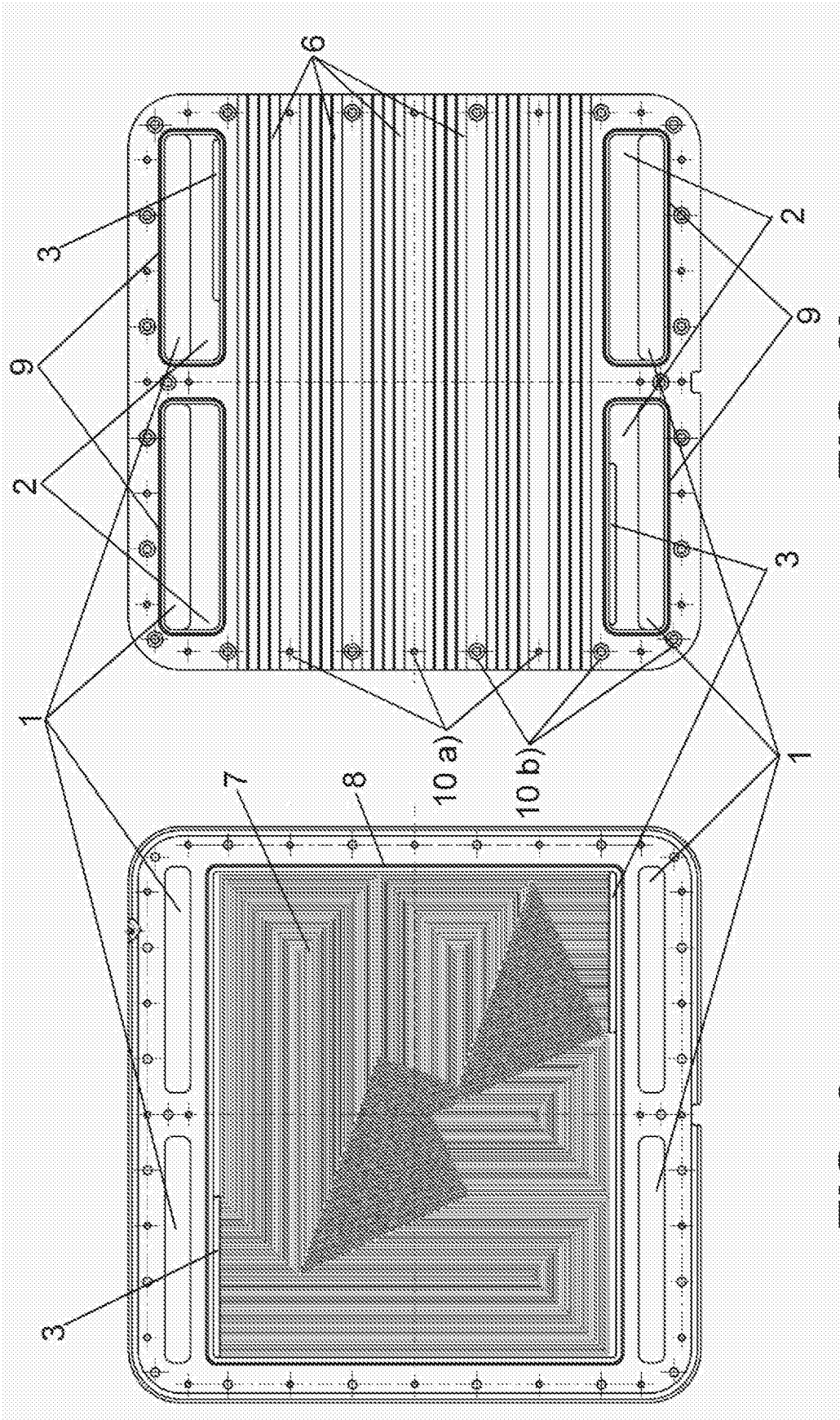


FIG. 6b

FIG. 6a

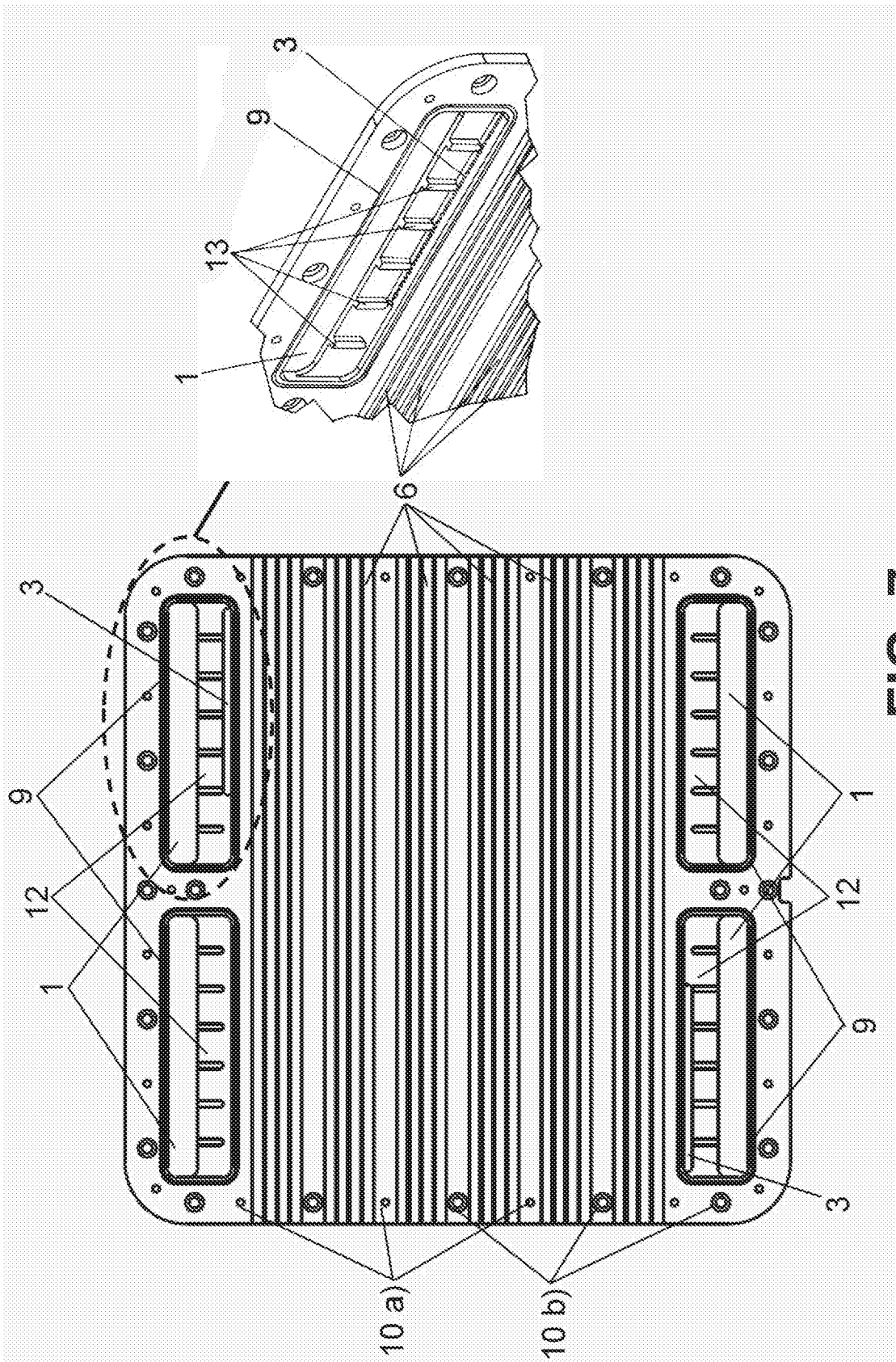


FIG. 7

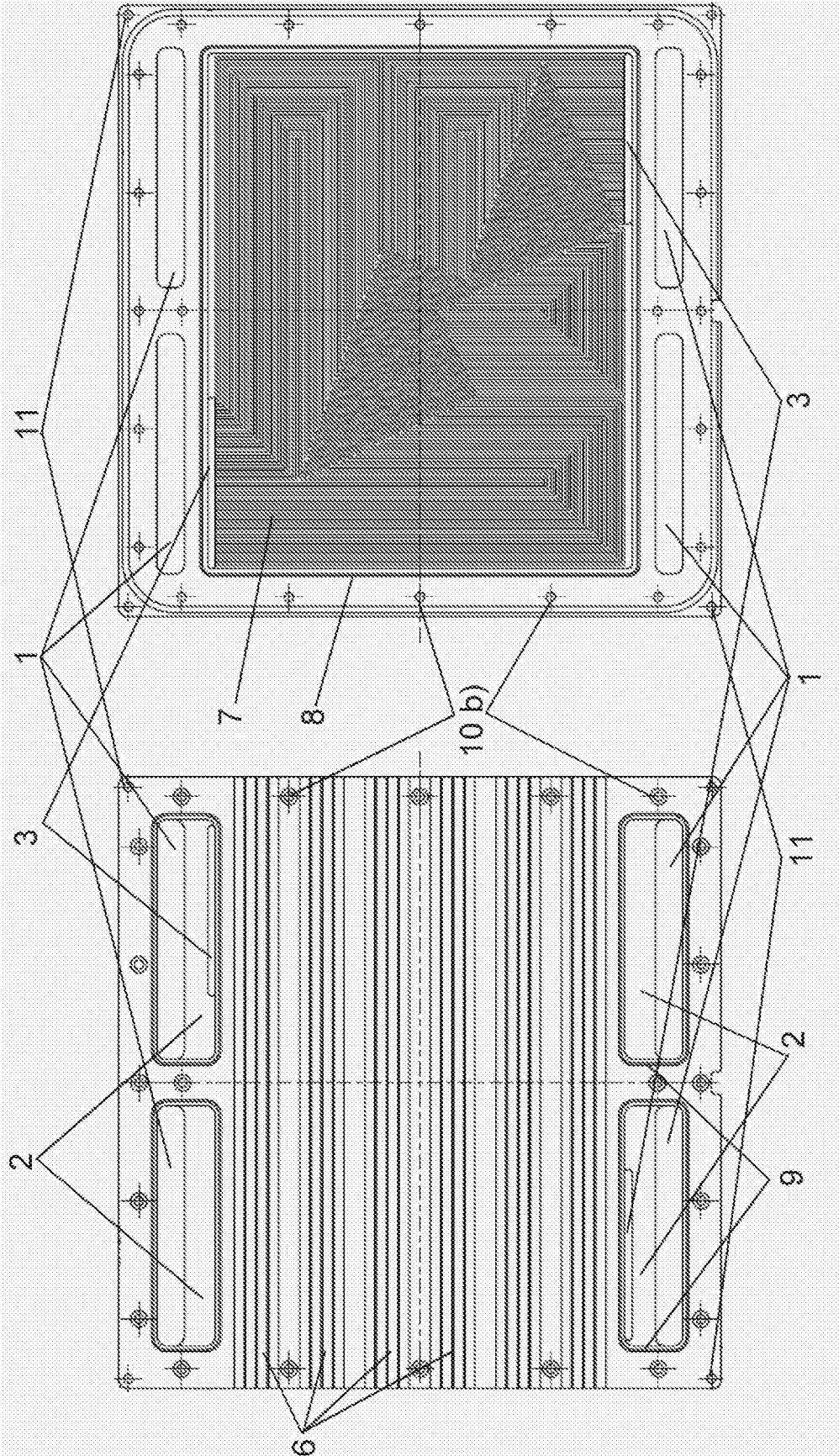
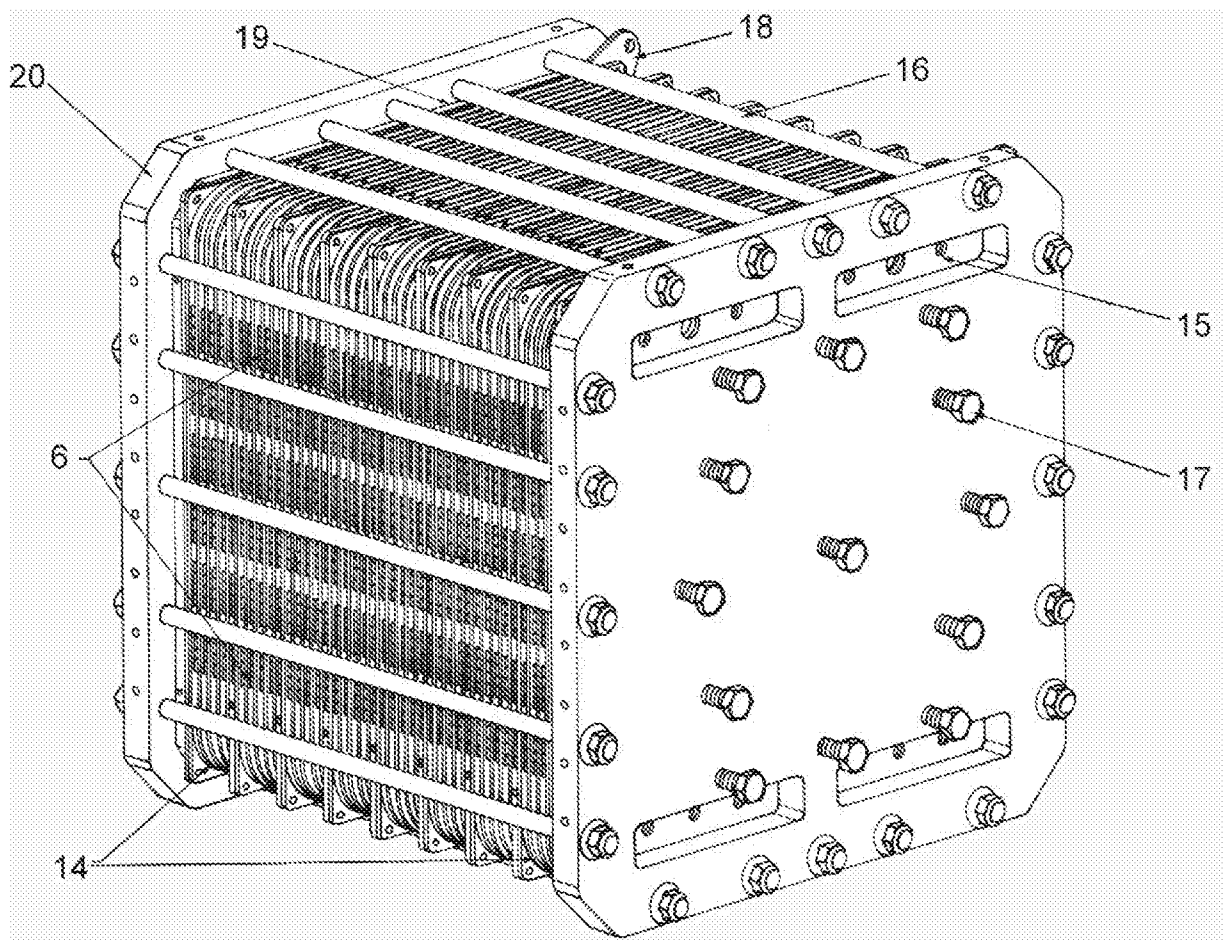
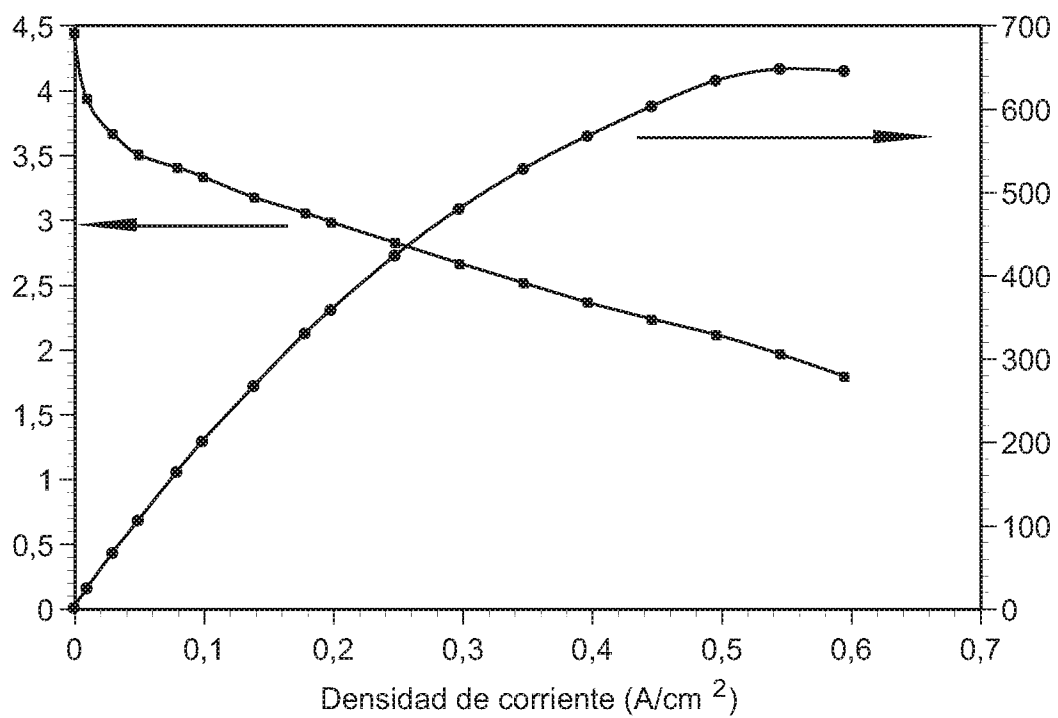


FIG. 8b

FIG. 8a

9/9

**FIG. 9****FIG. 10**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070498

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/24 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005130016 A1 (YANG JEFFERSON Y YANG JEFFERSON Y S) 16/06/2005, abstract; figures 4, 5, 6; paragraphs 29-39;	1-14
A	US 2003096147 A1 (BADDING MICHAEL E ET AL.) 22/05/2003, abstract; paragraphs[16, 17, 22, 23, 55, 59, 92 - 95]; claim 1;	1-14
A	GB 2286482 A (UNIVERSITY COURT OF NAPIER UNIVERSITY UNIV NAPIER) 16/08/1995, abstract; page 2, line 4 - page 6, line 16;	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11/09/2014

Date of mailing of the international search report
(17/09/2014)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
B. Pérez García

Telephone No. 91 3493408

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070498

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US2005130016 A1	16.06.2005	JP2005174908 A JP5177935B B2 US7294426 B2 CA2473870 A1 CA2473870 C TWI241046B B	30.06.2005 10.04.2013 13.11.2007 12.06.2005 10.07.2012 01.10.2005
----- US2003096147 A1	----- 22.05.2003	KR20040053357 A KR100880964B B1 US2006166053 A1 WO03081693 A2 WO03081693 A3 JP2005520306 A JP4969023B B2 EP1446847 A2 EP1446847 A4 CN1636284 A CN1316644C C CA2467772 A1 BR0213785 A AU2002367634 A1 AU2002367634B B2	----- 23.06.2004 03.02.2009 27.07.2006 02.10.2003 22.04.2004 07.07.2005 04.07.2012 18.08.2004 21.11.2007 06.07.2005 16.05.2007 02.10.2003 09.11.2004 08.10.2003 15.05.2008
----- GB2286482 A	----- 16.08.1995	----- NONE	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070498

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

H01M8/24 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

H01M

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, INSPEC

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	US 2005130016 A1 (YANG JEFFERSON Y YANG JEFFERSON Y S) 16/06/2005, resumen; figuras 4, 5, 6; párrafos 29-39;	1-14
A	US 2003096147 A1 (BADDING MICHAEL E ET AL.) 22/05/2003, resumen; párrafos[16, 17, 22, 23, 55, 59, 92 - 95]; reivindicación 1;	1-14
A	GB 2286482 A (UNIVERSITY COURT OF NAPIER UNIVERSITY UNIV NAPIER) 16/08/1995, resumen; página 2, línea 4 - página 6, línea 16;	1-14

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
11/09/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
17 de septiembre de 2014 (17/09/2014)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
B. Pérez García
Nº de teléfono 91 3493408

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070498

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US2005130016 A1	16.06.2005	JP2005174908 A JP5177935B B2 US7294426 B2 CA2473870 A1 CA2473870 C TWI241046B B	30.06.2005 10.04.2013 13.11.2007 12.06.2005 10.07.2012 01.10.2005
----- US2003096147 A1	----- 22.05.2003	KR20040053357 A KR100880964B B1 US2006166053 A1 WO03081693 A2 WO03081693 A3 JP2005520306 A JP4969023B B2 EP1446847 A2 EP1446847 A4 CN1636284 A CN1316644C C CA2467772 A1 BR0213785 A AU2002367634 A1 AU2002367634B B2	23.06.2004 03.02.2009 27.07.2006 02.10.2003 22.04.2004 07.07.2005 04.07.2012 18.08.2004 21.11.2007 06.07.2005 16.05.2007 02.10.2003 09.11.2004 08.10.2003 15.05.2008
----- GB2286482 A	----- 16.08.1995	----- NINGUNO	-----