

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 938**

21 Número de solicitud: 201600506

51 Int. Cl.:

H01M 4/1393 (2010.01)

H01M 8/18 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

15.06.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.12.2017

Fecha de concesión:

18.09.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

25.09.2018

73 Titular/es:

**INNOTECHNO DEVELOPMENT S.L. (100.0%)
Parc Cientific de Paterna, Catedrático Agustín
Escardino nº 9
46980 Paterna (Valencia) ES**

72 Inventor/es:

**PORCAR VIVES, Javier;
CHICA LARA, Antonio;
DA COSTA SERRA, Javier Francisco ;
BENEITO RUIZ , Rubén ;
CLIMENT ALOS , Asunción y
ROS PÉREZ, Rafael**

54 Título: **Procedimiento para la modificación de electrodos de carbono para su empleo en baterías de flujo redox de vanadio**

57 Resumen:

Electrodos de carbono para baterías flujo redox de vanadio modificados mediante incorporación de una sal de un metal, secado y tratamiento térmico posterior. La impregnación de electrodos carbonosos conductores se realiza mediante una disolución con la cantidad necesaria de cloruro, nitrato, sulfato, oxalato, carbonato, etc., de metales grupo VIIIB, IB, renio (Re), manganeso (Mn), indio (In), titanio (Ti), molibdeno (Mo), niobio (Nb), circonio (Zr), wolframio (W) o mezclas de estos compuestos, para obtener un electrodo con hasta un 0.1-20% en peso de metal. Tras la incorporación de la disolución del metal, la eliminación del agua presente en el electrodo se puede realizar siguiendo dos procesos: 1) secado temperatura ambiente durante 10-24 horas y 2) mediante proceso de liofilizado 10-20 horas. Tras la eliminación del agua el electrodo se calcina a 300-500°C en horno durante 10-20 horas. Así conseguimos electrodos de elevada conductividad y alta resistencia a procesos redox y de corrosión.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

ES 2 646 938 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la modificación de electrodos de carbono para su empleo en baterías de flujo redox de vanadio.

Sector de la técnica

La patente está dirigida al sector energético y más concretamente al sector de almacenamiento energético de baterías.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de electrodos a base de carbono para una batería de flujo redox de vanadio y su método de fabricación.

Antecedentes de la invención

Los electrodos convencionales de baterías de flujo redox se componen principalmente de un material conductor basado en carbono, tal como fibra de carbono, fibra de grafito, fieltro de grafito o similares. Con el fin de mejorar la actividad electroquímica de estos electrodos, aumentando la eficiencia energética y la durabilidad de los mismos, la superficie del electrodo puede ser modificada. Esta modificación se puede realizar mediante distintos tratamientos. Como puede ser un tratamiento ácido, térmico o a través de un proceso de intercambio iónico de modo que la superficie del electrodo a base de carbono se recubre con un metal del grupo VIIB, IB, manganeso (Mn), indio (In), titanio (Ti), molibdeno (Mo), niobio (Nb), circonio (Zr), wolframio (W) o mezclas de estos. Además, el metal se puede utilizar en forma elemental o formado parte de otro compuesto. Por ejemplo, se han utilizado hidróxidos, óxidos, nitratos, carbonatos, cloruros, oxalatos y acetatos.

Algunos investigadores han mejorado las propiedades catalíticas y la conductividad del fieltro de carbón depositando los metales en la superficie del electrodo. Wang y colaboradores incorporaron Ir en el fieltro de carbono sumergiéndolo en una disolución de H_2IrCl_6 que contenía un 10% en peso de etanol [W.H. Wang, X.D. Wang, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6755-6762]. Este método de incorporación incluye una etapa de secado al vacío seguida de una calcinación a 450°C . El proceso de inmersión, secado al vacío y calcinación han de repetirse 8 veces lo que supone un serio inconveniente desde el punto de vista aplicado. En otro trabajo Sun y Skyllas-Kazacos [B.T. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 513-517] modificaron electrodos de fieltro de carbono a través de la impregnación con iones tales como Pt(IV) , Pd(II) , Au(IV) , Mn(II) , Te(IV) , In(III) e Ir(III) . No se menciona el tipo de precursores metálicos utilizados para la incorporación de cada metal. El método de incorporación utilizado fue intercambio iónico con una disolución 0.1 M del metal durante 50 h. El electrodo de Ir(III) fue puesto a punto para mejorar su rendimiento como electrodo positivo en una batería de flujo redox de vanadio. Fabjan y colaboradores [C. Fabjan, J. Garche, B. Harrer, L. Jorissen, C. Kolbeck, F. Philippi, G. Tomazic, F. Wagner, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 825-831] informaron de que el óxido de Ru (RuO_2) incorporado el electrodo positivo mejoró la velocidad de reacción y disminuyó las reacciones secundarias tales como la evolución gaseosa. Más recientemente, también se ha encontrado una mejora de la actividad electrocatalítica con la incorporación al electrodo positivo de elementos no preciosos como el bismuto [Z. González, A. Sánchez, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1379-1382], manganeso en hausmannita (Mn_3O_4) [K.J. Kim, M.S. Park, J.H. Kim, U. Hwang, N.J. Lee, G.J. Jeong, Y.-J. Kim, *Chem. Commun.* 48 (2012) 5455-5457]; cerio; [P. Leung, X. Li, C. Ponce de León, L. Berlouis, C.T.J. Low, F.C. Walsh, *RSC Adv.* 2 (2012) 10125-10156; H. Zhou, J. Xi, Z. Li, Z. Zhang, L. Yu, L. Liu, X. Qiu and L. Chen, *RSC Adv.* 4 (2014) 61912-61918], niobio [B. Li, M. Gu, Z. Nie, X. Wei,

C. Wang, V. Sprenkle and W. Wang, Nano Lett. 14 (2014) 158-165], plomo [X. Wu, H. Xu, L. Lu, H. Zhao, J. Fu, Y. Shen, P. Xu, Y. Dong, J. of Power Sources 250 (2014) 274-278] y wolframio [Y. Shen, H. Xu, P. Xu, X. Wu, Y. Dong, L. Lu, Electrochim. Acta 132 (2014) 37-41]. Aunque los electrodos así obtenidos tienen propiedades electroquímicas y durabilidad superiores, el proceso de fabricación de los mismos resulta muy laborioso lo que supone un seno inconveniente para su implementación a nivel industrial. Además, los trabajos de mejora a los que se refieren los trabajos mencionados se han llevado a cabo sobre el electrodo positivo.

De acuerdo con ello, la presente invención se ha realizado teniendo en cuenta los problemas encontrados en las técnicas citadas y está destinada a proporcionar un electrodo (tanto positivo como negativo) para la batería de flujo redox de vanadio, en el que tanto el electrodo positivo como negativo de carbono es modificado para aumentar su conductividad y características electroquímicas, y mejorar el rendimiento de la batería, incluyendo la durabilidad de los electrodos, resistencia a la corrosión, la densidad de potencia, la eficiencia energética y las propiedades de ciclo.

El objeto de la presente invención es el desarrollo de un método alternativo y fácilmente escalable de incorporación de metales en electrodos de carbón que permita fabricar electrodos tanto positivos como negativos de elevada conductividad (>100 S/cm) y alta resistencia a los procesos redox que tienen lugar en la batería de flujo redox de vanadio; los electrodos tienen que ser resistentes a la corrosión.

Explicación de la invención

Para la obtención de los electrodos de carbono modificados para baterías redox de flujo de vanadio, se parte de materiales basados en carbono convencionales, que son sometidos a una impregnación húmeda a volumen de poro con un precursor de un metal, secado y tratamiento térmico posterior.

El método de impregnación húmeda a volumen de poro consiste en la incorporación al electrodo de una disolución acuosa del precursor del metal deseado. La cantidad de disolución incorporada sería equivalente al volumen de poro del material carbonoso utilizado como electrodo.

La disolución utilizada para la impregnación contiene la cantidad necesaria de un precursor de metales del grupo VIIIB, IB, renio (Re), manganeso (Mn), indio (In), titanio (Ti), molibdeno (Mo), niobio (Nb), circonio (Zr), wolframio (W) o sus mezclas, para obtener al final un electrodo con el 0,1-20% en peso de metal. Tras la impregnación se han utilizado dos métodos distintos para el secado de los electrodos:

- 1) A temperatura ambiente durante 10-24h.
- 2) Mediante una etapa de congelación a temperaturas entre 0°C y -100°C durante 1-5 horas seguida de una liofilización a temperaturas entre -10°C y -100°C durante 10-20 horas.

Tras el secado, por uno de los métodos anteriormente descritos, se realiza una calcinación a $300-500^{\circ}\text{C}$ en estufa durante 10-20 horas. Procediendo de esta manera se consiguen electrodos de elevada conductividad (>100 S/cm) y alta resistencia a los procesos redox y a la corrosión que tienen lugar en las baterías de flujo redox de vanadio.

Realización preferente de la invención

A continuación se describirán algunos ejemplos que recogen los diferentes estudios que han dado lugar a la presente invención, para la obtención de los electrodos de carbono modificados para baterías redox de flujo de vanadio, en los que se hará referencia en tablas a los datos obtenidos:

Ejemplo 1

A continuación se describe el procedimiento seguido para la incorporación del Mn en dos electrodos de fieltro de carbón (GFD 4,6 EA) mediante el método de impregnación húmeda a volumen de poro. Antes de incorporar el Mn se lleva a cabo una activación de los fieltros a 400°C durante 15 horas en mufla. Los dos fieltros de carbón tienen unas dimensiones 10x14 cm con un peso de 5,026 g cada uno, a los cuales se les añade gota a gota una disolución de 0,905 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 54,53 ml de agua MiliQ hasta completar la impregnación húmeda a volumen de poro para cada fieltro. A continuación, se lleva a cabo el secado de ambos fieltros. En el presente ejemplo dicho secado se realizó a temperatura ambiente, en desecador, durante 16 horas. Una vez seco el electrodo se calcina a 400°C durante 15 horas.

Tras este tratamiento térmico los electrodos se incorporaron a la batería de flujo redox de vanadio y se estudió su comportamiento.

En la Tabla 1 se comparan los resultados obtenidos con los electrodos modificados con Mn por el método de impregnación húmeda a volumen de poro y sin modificar. Como se puede ver los electrodos modificados proporcionan unas capacidades de carga y descarga mayores que los electrodos sin modificar. Asimismo las pérdidas de capacidad de carga y descarga con el número de ciclos son también menores en los electrodos modificados con Mn.

Tabla 1: comportamiento de los electrodos modificados con Mn y sin modificar

Electrodo	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Capacidad de carga (mAh)	Capacidad de descarga (mAh)	Eficiencia coulombica (%)	Potencia de carga (mWh)
GFD 6 EA	60	2294	2182	95,23	4129
	80	851	741	82,10	1615
GFD 6 EA+ 5% Mn	60	3604	3483	96,65	5920
	80	3996	3768	87,19	7133

Electrodo	Potencia de descarga (mWh)	Eficiencia energética (%)	Pérdida de capacidad de carga (%)	Pérdida de capacidad de descarga (%)
GFD 6 EA	1961	47,5	31,03	29,57
	552	31,74	93,08	96,19
GFD 6 EA+ 5% Mn	4077	68,87	9,33	6,61
	3926	51,06	12,27	7,43

Ejemplo 2

En este ejemplo se describe la incorporación de Ni (5% en peso) siguiendo la misma metodología descrita en el ejemplo 1.

Previamente a la impregnación húmeda a volumen de poro del Ni los fieltros de carbón se han sometido a un tratamiento térmico de activación a 400°C en mufla. Se dispone de cuatro fieltros de carbón de unas dimensiones 10x14 cm con un peso de 10,14 g, a los cuales se les añade gota a gota una disolución de 2,06 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 110,01 ml de agua MiliQ hasta completar la impregnación húmeda a volumen de poro para cada fieltro. A continuación, se lleva a cabo el secado de los cuatro fieltros. En el presente ejemplo dos de los fieltros son secados temperatura ambiente, en desecador, durante 16 horas. Los otros dos fieltros se congelan a -80°C, poniendo los fieltros en un ultra-congelador durante 3 horas, para posteriormente colocarlos en una cámara de liofilización que trabaja a -55°C y a vacío, durante 16 horas para eliminar el agua.

Una vez secos los cuatro electrodos se calcinan a 400°C durante 15 horas. Tras este tratamiento térmico los electrodos están listos para su incorporación a la batería y posterior caracterización.

En la Tabla 2 se comparan los resultados obtenidos con los electrodos modificados con Ni por el método de impregnación húmeda a volumen de poro y sin modificar. Como se puede ver los electrodos modificados proporcionan unas capacidades de carga y descarga mayores que los electrodos sin modificar.

Asimismo las pérdidas de capacidad de carga y descarga con el número de ciclos son también menores en los electrodos modificados con Ni. También se puede ver que los dos métodos de secado utilizados (secado a temperatura ambiente y por liofilización) permiten preparar electrodos modificados con mejores propiedades que sin modificar.

Tabla 2: comportamiento de los electrodos modificados con Ni y sin modificar.

Electrodo	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Capacidad de carga (mAh)	Capacidad de descarga (mAh)	Eficiencia coulombica (%)	Potencia de carga (mWh)
GFD 6 EA	60	2294	2182	95,23	4129
	80	851	741	82,10	1615
GFD 6 EA+ 5% Ni Secado T ^a Ambiente	60	3354	3239	96,57	5444
	80	3021	2922	96,71	5181
GFD 6 EA+ 5% Ni Secado por Liofilización	60	2959	2847	96,20	49874
	80	3149	3047	96,77	5610

Electrodo	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Capacidad de carga (mAh)	Capacidad de descarga (mAh)	Eficiencia coulombica (%)
GFD 6 EA	60	2294	2182	95,23
	80	851	741	82,10
GFD 6 EA+ 5% Ni Secado T ^a Ambiente	60	3354	3239	96,57
	80	3021	2922	96,71
GFD 6 EA+ 5% Ni Secado por Liofilización	60	2959	2847	96,20
	80	3149	3047	96,77

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la modificación de electrodos de carbono, para su uso en baterías de flujo redox de vanadio, que consiste en la utilización de un fieltro de carbón convencional que es sometido al siguiente proceso:
 - impregnación húmeda a volumen de poro con metales del grupo VIIIB, grupo IB, Mn, Re, Mo, W, Nb, Zr, Ti y sus mezclas para obtener entre 0,1 y 20% en peso de metal.
- 10 2. Un procedimiento en el que los electrodos preparados siguiendo la reivindicación 1 son secados a temperatura ambiente en desecador durante 10-24 horas y calcinados entre 300°C y 500°C durante 10-20 horas.
- 15 3. Un procedimiento en el que los electrodos preparados siguiendo la reivindicación 1 son sometidos a un proceso de congelación entre 0°C y -100°C durante 1-5 horas, posteriormente liofilizados a una temperatura entre -10°C y -100°C durante 10-20 horas y finalmente calcinados 300°C y 500°C durante 10-20 horas.
- 20 4. Un procedimiento para la preparación de electrodos tal como se expone en la reivindicación 1 en el que el material carbonoso, en lugar de fieltro de carbón, comprende fibra de carbono, fibra de grafito, fieltro de grafito, negro de carbón, grafeno o grafito.
- 25 5. Un procedimiento para la preparación de electrodos tal como se expone en la reivindicación 1 en el que los compuestos precursores de los metales mencionados comprenden hidróxidos, óxidos, haluros, nitratos, sulfatos, carbonatos, oxalatos o acetatos.



- (21) N.º solicitud: 201600506
(22) Fecha de presentación de la solicitud: 15.06.2016
(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) Int. Cl.: **H01M4/1393** (2010.01)
H01M8/18 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	KIM K J et al. Novel catalytic effects of Mn ₃ O ₄ for all vanadium redox flow batteries. Chemical Communications , 04/06/2012, Vol. 48, Nº 44, páginas 5455 - 5457. Páginas 5455-5456.	1-5
X	CN 102867967 A (DALIAN CHEMICAL PHYSICS INST et al.) 09/01/2013, párrafos [0008-0035].	1-5
X	KR 20160009408 A (NAT UNIV SEOUL TECH CTENTER) 26/01/2016, Reivindicaciones 1 y 2.	1-5
X	SUN B et al. Chemical modification and electrochemical behaviour of graphite fibre in acidic vanadium solution. Electrochimica Acta, 01/01/1991, Vol. 36, Nº 3-4, páginas 513 - 517. Experimental.	1, 4, 5
A	KIM K J et al. A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries. Journal of Materials Chemistry A, 07/09/2015, Vol. 3, Nº 33, páginas 16913 - 16933. VRFB electrodes.	1-5
A	DING C et al. Vanadium flow battery for energy storage: prospects and challenges. The journal of physical chemistry letters, 18/04/2013, Vol. 4, Nº 8, páginas 1281 - 1294. Electrode material.	1-5

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 nº:

Fecha de realización del informe
13.11.2017

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/5



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ②① N.º solicitud: 201600506
②② Fecha de presentación de la solicitud: 15.06.2016
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **H01M4/1393** (2010.01)
H01M8/18 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Parasuraman Ai et al. Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications. Electrochimica Acta, 28/09/2012, Vol. 101, Páginas 27 - 40. 4. Recent developments in electrode materials.	1-5
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 nº:		
Fecha de realización del informe 13.11.2017	Examinador M. González Rodríguez	Página 2/5

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

H01M

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, NPL, COMPENDEX, INSPEC, MEDLINE, TXTPUS, TXPEP, TXTPCN, HCAPLUS, GOOGLE SCHOLAR.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 13.11.2017

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 3

SI

Reivindicaciones 1,2,4,5

NO**Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)**

Reivindicaciones

SI

Reivindicaciones 1-5

NO

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	KIM K J et al. Novel catalytic effects of Mn_3O_4 for all vanadium redox flow batteries.	04.06.2012
D02	CN 102867967 A (DALIAN CHEMICAL PHYSICS INST et al.)	09.01.2013
D03	KR 20160009408 A (NAT UNIV SEOUL TECH CTENTER)	26.01.2016
D04	SUN B et al. Chemical modification and electrochemical behaviour of graphite fibre in acidic vanadium solution.	01.01.1991

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 solicitud se refiere a un procedimiento para la modificación de electrodos de carbono de uso en baterías de flujo redox de vanadio.

El documento D01 divulga un procedimiento de modificación de electrodos de carbono para su uso en baterías de flujo redox de vanadio, en el que en primer lugar se introduce un fieltro de carbono en una disolución de acetato de manganeso en un autoclave y se calienta a una temperatura de 200°C durante 12h, a continuación se enfría y se lava con agua destilada, se seca en condiciones de vacío a temperatura ambiente durante 12 horas y por último se somete a tratamiento térmico a 500°C durante 5h. De este modo, se forma óxido de manganeso (Mn_3O_4) sobre la superficie de fieltro de carbono que permite disminuir el potencial de activación durante la reacción de conversión (Ver páginas 5455-5456).

Así, las características de las reivindicaciones 1, 2, 4 y 5 (renumeradas de 3 -repetido- y 4) son conocidas del documento D01 y por lo tanto dichas reivindicaciones no cumplen con el requisito de novedad a la vista del estado de la técnica conocido (Art. 6 Ley 11/86). La reivindicación 3, relativa al secado del electrodo mediante liofilización, se considera una alternativa a la opción de secado en un desecador a temperatura ambiente que un experto en la materia elegiría sin el ejercicio de esfuerzo inventivo, por lo que dicha reivindicación no cumple con el requisito de actividad inventiva (Art. 8 Ley 11/86).

Por su parte, los documentos D02 y D03 recogen sendos procedimientos para la modificación de un electrodo de carbono, de uso en baterías de flujo redox de vanadio, basados en la impregnación de un elemento carbonoso en una solución con un precursor metálico, seguida de secado y tratamiento térmico (Ver D02: párrafos [0008-0035] ; D03 reivindicaciones 1 y 2).

Al igual que en el caso anterior, los documentos D02 y D03 afectan a la novedad de las reivindicaciones 1, 2, 4 y 5 de la solicitud (Art. 6 Ley 11/86), no considerándose que la reivindicación 3 cumpla con el requisito de actividad inventiva por tratarse de una alternativa de secado evidente (Art. 8 Ley 11/86).

Por último, el documento D04 recoge un procedimiento para la modificación química de electrodos de fibra de grafito para su uso en baterías de flujo redox de vanadio, que consta de una primera etapa de impregnación húmeda por intercambio iónico de las fibras de grafito con soluciones que contienen iones metálicos del siguiente grupo: Pt^{4+} , Pd^{2+} , Au^{4+} , Mn^{2+} , Te^{4+} , In^{3+} , Ir^{3+} (ej. cloruros metálicos); una segunda etapa de lavado con agua destilada; y una tercera etapa de secado a temperatura ambiente en condiciones de vacío (Ver Experimental).

A la vista del documento D04 son conocidos en el estado de la técnica procedimientos de modificación de electrodos de carbono de uso en baterías de flujo redox de vanadio mediante impregnación húmeda del material carbonoso con soluciones de precursores metálicos, y en consecuencia, las reivindicaciones 1, 4 y 5, tampoco cumplen con el requisito de novedad a la vista de este documento (Art. 6 Ley 11/86).