

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 647**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2005 E 05777494 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **18.04.2007 EP 1773933**

54 Título: **Suministros de combustible para pilas de combustible**

30 Prioridad:

**06.08.2004 US 913715**

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

**04.02.2013**

73 Titular/es:

**SOCIETE BIC (100.0%)  
14, RUE JEANNE D'ASNIERES  
92611 CLICHY CEDEX, FR**

72 Inventor/es:

**ADAMS, PAUL;  
CURELLO, ANDREW, J.;  
FAIRBANKS, FLOYD y  
ROSENZWEIG, ALAIN**

74 Agente/Representante:

**LÓPEZ MARCHENA, Juan Luis**

**ES 2 394 647 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

Suministros de combustible para pilas de combustible.

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere en general a suministros de pilas de combustible, y más en particular a suministros de combustible con una velocidad de permeación reducida y suministros de combustible moldeados por soplado.

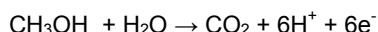
## 10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las pilas de combustible son dispositivos que convierten directamente la energía química de reactivos, es decir, combustible y oxidante, en electricidad de corriente continua (CC). Para un número cada vez mayor de aplicaciones, las pilas de combustible son más eficientes que la generación clásica de energía, tal como la combustión de combustible fósil, y más eficientes que el almacenamiento de energía portátil, tal como baterías de iones de litio.

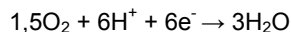
En general, las tecnologías de pilas de combustible incluyen una variedad de diferentes pilas, tales como pilas de combustible alcalino, pilas de combustible de electrolitos de polímero, pilas de combustible de ácido fosfórico, pilas de combustible de carbonato fundido, pilas de combustible de óxido sólido y pilas de combustible de enzimas. Algunas pilas de combustible utilizan como combustible hidrógeno comprimido (H<sub>2</sub>). El hidrógeno comprimido se mantiene por lo general a una presión elevada y, en consecuencia, es difícil de manipular. Además, normalmente se requieren depósitos de almacenamiento de gran tamaño, y no pueden hacerse lo suficientemente pequeños para dispositivos electrónicos de consumo. Las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (MIP) utilizan metanol (CH<sub>3</sub>OH), hidruros metálicos (por ejemplo borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>), hidrocarburos (tal como el butano) u otros combustibles reformados en combustible de hidrógeno. Las pilas clásicas de combustible reformado requieren reformadores y otros sistemas auxiliares y de vaporización para convertir los combustibles en hidrógeno, a fin de reaccionar con el oxidante en la pila de combustible. Los recientes avances hacen que las pilas de combustible reformado o reformato sean prometedoras para los dispositivos electrónicos de consumo. Otras pilas de combustible de MIP utilizan combustible de metanol (CH<sub>3</sub>OH) directamente ("pilas de combustible de metanol directo" o PCMD). Cuando se hace reaccionar el metanol directamente con el oxidante en la pila de combustible, la PCMD es la pila de combustible más sencilla y potencialmente pequeña, y tiene también una prometedora aplicación de energía para los dispositivos electrónicos de consumo ordinario. Para producir electricidad, las pilas de combustible de óxido sólido (PCOS) convierten combustibles de hidrocarburos, por ejemplo butano, a una temperatura elevada. Las PCOS requieren una temperatura relativamente elevada, en el rango de los 1.000°C, para que tenga lugar la reacción de la pila de combustible.

Las reacciones químicas que producen electricidad son diferentes para cada tipo de pila de combustible. Para la PCMD, la reacción electroquímica en cada electrodo y la reacción general para una pila de combustible de metanol directo, se describen del modo siguiente:

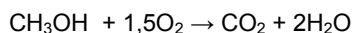
40 Semi-reacción en el ánodo:



45 Semi-reacción en el cátodo:



50 Reacción completa de la pila de combustible

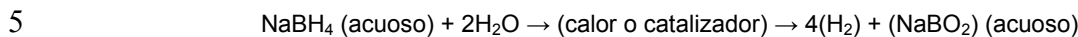


Debido a la migración de los iones de hidrógeno (H<sup>+</sup>) a través de la MIP, del ánodo al cátodo, y debido a la incapacidad de los electrones libres (e<sup>-</sup>) para pasar a través de la MIP, los electrones deben fluir a través de un circuito externo, lo que produce una corriente eléctrica a través del circuito externo. El circuito externo puede utilizarse para alimentar muchos dispositivos electrónicos útiles para el consumo, por ejemplo teléfonos móviles, calculadoras, asistentes personales digitales, ordenadores portátiles y herramientas eléctricas, entre otros.

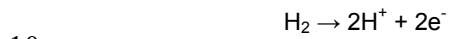
La PCMD se describe en las patentes de los EE.UU. números 5.992.008 y 5.945.231

60 En general, la MIP está realizada con un polímero, por ejemplo Nafion®, de DuPont, que es un material perfluorado de ácido sulfónico que tiene un espesor en el rango de aproximadamente 0,05 mm a unos 0,50 mm, u otras membranas adecuadas. El ánodo está realizado normalmente con un soporte de papel carbón teflonizado, con una fina capa de catalizador, tal como platino-rutenio, depositada sobre el mismo. El cátodo es normalmente un electrodo de difusión de gases en el cual se fijan las partículas de platino, en un lado de la membrana.

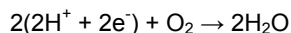
Otra reacción de la pila de combustible para una pila de combustible reformador de borohidruro de sodio es la siguiente:



Semi-reacción en el ánodo:



Semi-reacción en el cátodo:



15 Los catalizadores adecuados incluyen platino y rutenio y otros metales. El combustible de hidrógeno producto de la reformación del borohidruro de sodio reacciona en la pila de combustible con un oxidante, por ejemplo  $\text{O}_2$ , para crear electricidad (o un flujo de electrones) y agua como subproducto. En el proceso de reformado se produce también borato sódico ( $\text{NaBO}_2$ ) como subproducto. La pila de combustible de borohidruro de sodio se describe en la solicitud de patente publicada de los Estados Unidos con el número US 2003/0082427 A1 titulada "Pila de Combustible para Suministro de Combustible", concedida el 1 de mayo de 2003.

Las patentes WO 98/29245 y US 2003/0215655 A1 describen ambas una estructura laminada de varias capas para recipientes de combustible que pueden fabricarse de varios modos, incluido el moldeo por soplado.

25 Una de las características más importantes para la aplicación de la pila de combustible es el almacenamiento de combustible. El suministro de combustible debe ser también fácilmente insertado en la pila de combustible o el dispositivo electrónico que alimenta la pila de combustible. Además, el suministro de combustible debe poder apagarse a una temperatura y/o presión específicas para detener el flujo de combustible e impedir el daño a la pila de combustible y/o el dispositivo de electrónico al cual alimenta la pila de combustible. De igual modo, el suministro de combustible debe ser también fácilmente sustituible o rellenable. Aunque en la literatura de patentes se han descrito los cartuchos de combustible para pilas de combustible, no se conoce descripción alguna referente a las técnicas de fabricación para cartuchos de combustible.

### 35 RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención tiene como objetivo un suministro de combustible para pilas de combustible en el que uno o más componentes del suministro de combustible se moldean por soplado.

40 En particular, la presente invención tiene como objetivo un suministro de combustible para una pila de combustible que comprende una envoltura exterior, un revestimiento interior plegable que contiene combustible líquido, y un componente de válvula adaptado para transportar el combustible desde el suministro de combustible a una pila de combustible. La envoltura exterior y el revestimiento interior están realizados mediante el moldeo por soplado de manera que el revestimiento interior y la envoltura exterior pueden separarse al menos parcialmente uno de otro, salvo por una zona cercana al lugar del componente de válvula donde el revestimiento interior y la envoltura exterior se unen entre sí, y forman prácticamente una masa integral, y en el que el suministro de combustible está diseñado de manera que cuando se transporta el combustible del suministro de combustible a la pila de combustible, el revestimiento interior se pliega al menos parcialmente. De modo preferente, el revestimiento interior se extrae al menos parcialmente de la envoltura exterior.

50 La envoltura exterior y el revestimiento interior pueden estar realizados de polímeros que son incompatibles entre sí, y la envoltura exterior y el revestimiento interior se moldean prácticamente de forma simultánea. Uno de la envoltura exterior y el revestimiento interior comprende una resina polar y el otro comprende una resina no polar. Las resinas polares comprenden acrilonitrilo butadieno estireno, poliésteres termoplásticos, policarbonatos, policarbonatos, policloruro de vinilo, poliamidas, éteres de poliarileno o poliuretanos termoplásticos. Las resinas no polares comprenden polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno o poliestireno.

60 Como variante, uno de la envoltura exterior y el revestimiento interior están realizados de elastómero termoplástico tal como caucho butilo, y el otro está realizado de cloruro de acetilo o polivinilo. Como alternativa, uno de la envoltura exterior y el revestimiento interior comprenden polietileno, y el otro comprende un agente deslizante. Los agentes deslizantes adecuados incluyen una amida de ácido graso de cadena larga, erucamida oleamida o cargas hidrofílicas.

65 Alternativamente, entre la envoltura exterior y el revestimiento interior se dispone una capa intermedia, y la capa intermedia es incompatible con al menos uno de la envoltura exterior o el revestimiento interior. La capa intermedia puede ser una cera.

Como alternativa, la envoltura exterior y el revestimiento interior se moldean por soplado secuencialmente, y la envoltura exterior se moldea por soplado y se enfría antes de que se moldee por soplado el revestimiento interior

5 El revestimiento interior forma parte integrante de la envoltura exterior en una zona cerca del lugar en que se encuentra el componente de válvula. La envoltura exterior y el revestimiento interior se realizan mediante moldeo por soplado, preferentemente mediante moldeo por soplado y co-extrusión o mediante moldeo por soplado secuencial. El revestimiento interior se moldea por soplado. El revestimiento interior se moldea preferentemente por soplado dentro de la envoltura exterior. Como variante, el revestimiento interior se moldea por soplado y después se inserta  
10 en la envoltura exterior. Cuando está completamente lleno, el revestimiento interior puede tener un volumen mayor que el de la envoltura exterior, y el revestimiento interior puede tener al menos una pared lateral plegable.

La envoltura exterior y/o el revestimiento interior pueden modificarse para aumentar su característica de barrera al vapor. La envoltura exterior y/o el revestimiento interior pueden ir recubiertos con un revestimiento tipo barrera a los gases. La envoltura exterior y/o el revestimiento interior pueden ir cubiertos con una película tipo barrera a los gases o envueltos en la misma. La envoltura exterior y/o el revestimiento interior pueden ser fluorados, y pueden incluir un antioxidante.  
15

## 20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

En los dibujos adjuntos, que forman parte de la memoria y deben leerse junto con la misma, y en los cuales se utilizan los mismos números de referencia para indicar partes iguales en las diferentes vistas:

25 Las FIGS. 1 a 3 son vistas en perspectiva de ejemplos de cartuchos de combustible que pueden fabricarse mediante moldeo por soplado.

La FIG. 4 es una vista en sección transversal de un ejemplo del cartucho de combustible de la FIG. 1;

Las FIGS. 5A y 5B son vistas en perspectiva de ejemplos de revestimientos interiores.

## 30 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Tal como se ilustra en los dibujos adjuntos, y se describe con más detalle a continuación, la presente invención tiene como objetivo un suministro de combustible, que almacena combustibles de pila de combustible tales como metanol y agua, mezcla de metanol/agua, mezclas de metanol/agua de diferentes concentraciones, o metanol puro.

35 El metanol puede utilizarse en muchos tipos de pilas de combustible, por ejemplo PCMD, pila de combustible de enzimas y pila de combustible reformado, entre otras. La alimentación de combustible puede contener otros tipos de combustibles de pila de combustible, tales como etanol o alcoholes, productos químicos que pueden ser reformados en hidrógeno, u otros productos químicos que pueden mejorar el rendimiento o la eficiencia de las pilas de combustible. Los combustibles incluyen también electrólito de hidróxido de potasio (KOH), que puede utilizarse con pilas de combustible metálico o pilas de combustible alcalino, y puede almacenarse en suministros de combustible.  
40 Para pilas de combustible metálico, el combustible se encuentra en forma de partículas de zinc transportadas por fluido, sumergidas en una solución de reacción electrolítica de KOH, y los ánodos dentro de las cavidades de la pila son ánodos particulados formados de partículas de zinc. La solución electrolítica de KOH se describe en la solicitud de patente concedida de los Estados Unidos número 2003/0077493 titulada "Procedimiento de Uso del Sistema de Pila de Combustible Configurado para Proporcionar Energía a Una o Más Cargas", concedida el 24 de abril de 2003.

45 Los combustibles incluyen también una mezcla de metanol, peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, que fluye a través de un catalizador formado sobre virutas de silicio para crear una reacción de pila de combustible. Los combustibles incluyen también un hidruro metálico como por ejemplo borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) y agua, discutido anteriormente. Los combustibles incluyen asimismo combustibles de hidrocarburos, que incluyen, aunque sin que esto represente limitación alguna, butano, queroseno, alcohol y gas natural, descritos en la solicitud de patente concedida de los Estados Unidos número US 2003/0096150 A1, titulada "Dispositivo de Pila de Combustible con Interfaz Líquida", concedida el 22 de mayo de 2003. Los combustibles incluyen también oxidantes líquidos que reaccionan con los combustibles. La presente invención, en consecuencia, no se limita a cualquier tipo de combustibles, soluciones electrolíticas, soluciones oxidantes o líquidos o sólidos que se contienen en el suministro o  
50 que usa de otro modo el sistema de pila de combustible. Tal como se utiliza en la presente, el término "combustible" incluye todos los combustibles que pueden reaccionar en pilas de combustible o en el suministro de combustible, e incluye, aunque sin que esto represente limitación alguna, todos los combustibles adecuados anteriores, soluciones electrolíticas, soluciones oxidantes, gases, líquidos, sólidos y/o productos químicos y mezclas de los mismos.

60 Tal como se utiliza en la presente, el término "suministro de combustible" incluye, aunque sin que esto represente limitación alguna, cartuchos desechables, cartuchos rellenables/reutilizables, recipientes, cartuchos que permanecen dentro del dispositivo electrónico, cartuchos extraíbles, cartuchos que se encuentran fuera del dispositivo electrónico, depósitos de combustibles, depósitos de relleno de combustible, otros recipientes que almacenan combustible y los tubos conectados a los depósitos y recipientes de combustible. Aunque a continuación se describe un cartucho junto con los ejemplos de realización de la presente invención, conviene señalar que estas realizaciones  
65

son aplicables también a otros suministros de combustible, y la presente invención no se limita a un tipo particular de suministros de combustible.

El suministro de combustible de la presente invención puede utilizarse también para almacenar combustibles que no se suelen usar en pilas de combustible. Estas aplicaciones incluyen, aunque sin que esto represente limitación alguna, el almacenamiento de combustibles de hidrocarburos e hidrógeno para motores de microturbinas de gas construidas en chips de silicio, descritas en "Aquí Llegan los Micro-motores", publicada en The Industrial Physicist, (diciembre 2001/enero 2002) en las páginas 20 a 25. Otras aplicaciones incluyen el almacenamiento de combustibles clásicos para motores de combustión interna, e hidrocarburos, tales como butano para encendedores de bolsillo y funcionales, y propano líquido.

En referencia con las FIGS. 1-3, el cartucho de combustible 10 puede tener cualquier forma, y tiene el tamaño y las dimensiones para suministrar combustible a pilas de combustible y para encajar en ranuras receptoras predeterminadas de los dispositivos electrónicos a los que alimentan las pilas de combustible o en cargadores alimentados por las pilas de combustible. En referencia con la FIG. 4, el cartucho 10 tiene un envoltura exterior 12 y una vejiga interior o revestimiento 14, que contiene el combustible. La envoltura exterior 12 tiene preferentemente mayor rigidez que el revestimiento 14, y protege el revestimiento interior, que es preferentemente flexible. En la solicitud de patente de los Estados Unidos co-pendiente y de propiedad común número US 2005-0023236 A1, titulada "Cartucho de Combustible con Revestimiento Flexible", concedida el 3 de febrero de 2005, y la solicitud de patente de los Estados Unidos co-pendiente y de propiedad común número 2005-0116190 A1, titulada "Suministro de Pila de combustible que tiene Materiales Compatibles con el Combustible", concedida el 2 de junio de 2005, se describen detalladamente los cartuchos que comprenden un envoltura exterior y un revestimiento interior.

En el lado frontal 16, el cartucho 10 tiene una válvula 18 y un orificio de llenado 20. El orificio de llenado 20 se utiliza para transportar el combustible al revestimiento 14 durante el proceso de fabricación y se sella después de que se ha transportado al cartucho una cantidad predeterminada de combustible, por ejemplo cerca del 85% al 95% de la capacidad del revestimiento 14. Durante el proceso de llenado de combustible, el aire puede salir a través de la válvula 18 a fin de facilitar el proceso de llenado. Como variante, el orificio de llenado 20 puede ser una válvula de relleno de manera que pueda rellenarse el cartucho 10 para varios usos.

En referencia con las FIGS. 1 a 3, el cartucho 10 define en su lado inferior al menos un raíl de guía 17, que está adaptado para deslizarse sobre un raíl correspondiente situado en el dispositivo (no ilustrado), para facilitar la inserción del cartucho y/o controlar la orientación de mismo. Además, el lado frontal 16 define también la interfaz eléctrica 19, que puede contener el sistema y los contactos eléctricos necesarios para conectar el cartucho al dispositivo electrónico o a la pila de combustible que alimenta el dispositivo eléctrico. La interfaz eléctrica 19 puede contener también un medidor de combustible que puede leerse eléctricamente, dispositivos de seguridad o un dispositivo de almacenamiento de información, tal como una memoria EEPROM o una etiqueta de radiofrecuencia de lectura/escritura, o conectarse a los mismos. Estos dispositivos pueden fijarse al cartucho o colocarse dentro del mismo. Los medidores de combustible, dispositivos de seguridad y dispositivos de almacenamiento de información se describen en su totalidad en la solicitud de patente de los Estados Unidos co-pendiente número US 2005-0118468 A1, titulada "Suministro de Pila de Combustible Incluidos Dispositivos de Almacenamiento de Información y Sistema de Control", concedida el 2 de junio de 2005.

Con referencia a la FIG. 4, la válvula 18 aloja el primer componente de una válvula de corte de dos componentes. El segundo componente de válvula coincidente (no ilustrado) de la válvula de corte de dos componentes es similar al componente de válvula ilustrado en la FIG. 4, y se aloja en o sobre la pila de combustible o el dispositivo electrónico que alimenta la pila de combustible. Las válvulas de corte de dos componentes se describen con todo detalle en la solicitud de patente de los Estados Unidos co-pendiente, de propiedad común, número US 2005/0022883 A1, titulada "Cartucho de Combustible con Válvula de Conexión", concedida el 3 de febrero de 2005.

El primer componente de válvula alojado en la válvula 18 comprende el cuerpo de la válvula 30, y el pistón 32 dispuesto deslizantemente dentro del cuerpo 30 de la válvula. El muelle 34 se mantiene en compresión dentro del cuerpo 30 de la válvula y es soportado por el retén 36 del muelle. El muelle 34 empuja el pistón 32 hacia fuera, presionando así la junta tórica 38 contra una superficie 40 de asiento de la válvula para formar un cierre dentro del primer componente de válvula. El retén 36 del muelle contiene preferentemente una carga porosa, material absorbente o material de retención 42 para regular el transporte del combustible a través del primer componente de válvula. La carga porosa, materiales absorbentes y los materiales de retención se describen en su totalidad en la solicitud '004. La carga porosa, material absorbente o material de retención pueden estar situados en cualquier lugar del primer (o segundo) componente de válvula, o pueden estar situados entre dos componentes de válvula correspondientes. Pueden estar situados aguas arriba o aguas abajo en relación con el componente de válvula o dentro del mismo.

En una realización, para abrir el primer componente de válvula, una parte del segundo componente de válvula coincidente, por ejemplo el cuerpo de la válvula, entra en contacto con el pistón 32, presionándolo contra la fuerza de empuje del muelle 34. A continuación, la junta tórica interior 38 es alejada de la superficie 40 de asiento de la

válvula a fin de permitir que el combustible pueda transportarse desde el revestimiento 14, a través del relleno 42, y el canal interno del retén elástico 36, y alrededor del pistón 32, hasta la pila de combustible. Como variante, otro pistón del segundo componente de válvula entra en contacto con el pistón 32 y presiona el pistón 32 hacia atrás contra la fuerza de empuje del muelle 34.

El primer componente de válvula contiene también una junta tórica exterior que forma un cierre entre el primer componente de válvula y el segundo componente de válvula, cuando el cuerpo de la válvula del segundo componente de válvula se inserta a través de la junta tórica. El cierre entre componentes se establece preferentemente antes de que el combustible se transporte fuera del revestimiento 14. La junta tórica exterior puede fijarse convenientemente al cartucho, de modo que quede disponible una nueva junta tórica para su uso cuando se instale un nuevo cartucho. El combustible no se transporta preferentemente a la pila de combustible hasta que se abra el segundo componente de válvula y la junta tórica exterior forme un cierre entre el primer y el segundo componente de válvula.

Con el cartucho 10 pueden utilizarse otras válvulas, incluida, pero que sin que esto represente limitación alguna, la válvula descrita en la patente US 2003-0082427. Esta referencia describe un sistema redundante de válvula de bola y muelle/tabique del tipo de autocierre. Al suministro de combustible se encuentra conectada una válvula del tipo de seta que tiene una bola empujada por un muelle contra un tabique o superficie de cierre. El tabique está adaptado para recibir una aguja hueca y la aguja empuja la bola contra el muelle para abrir la válvula. A medida que se retira la aguja, la bola es presionada contra el tabique para restablecer el cierre y el tabique se cierra para proporcionar un cierre redundante. La bola es análoga al pistón 32, y el tabique es análogo a la junta tórica 38 y la superficie de cierre 40. La presente invención no se limita a cualquier válvula en particular.

En el lado posterior 22, el cartucho puede tener un orificio de venteo opcional 24 dispuesto para permitir la entrada de aire en el cartucho a efectos de ventilación cuando se está llenando el revestimiento. El orificio de venteo opcional permite también que el aire entre en el cartucho a medida que el combustible es transportado desde el cartucho con el fin de impedir que se forme un vacío parcial dentro del cartucho, e impide también que el líquido salga del cartucho. El orificio de venteo tiene preferentemente una membrana que permite que el aire u otros gases entren o salgan del cartucho, pero impide que entre o salga líquido del cartucho. Dicha membrana permeable a los gases e impermeable a los líquidos se describe en la solicitud de patente de los Estados Unidos co-pendiente número US 2005-0023236 A1 y en la patente de los Estados Unidos número 3.508.708 titulada "Pila Eléctrica con Detención de Venteo Permeable a los Gases" concedida el 21 de abril de 1970, y en la patente de los Estados Unidos número 4.562.123, titulada "Pila de Combustible Líquido", concedida el 31 de diciembre de 1985. Dichas membranas pueden estar realizadas de politetrafluoretileno (PTFE), nylon, poliamidas, polivinilideno, polipropileno, polietileno u otras membranas poliméricas. Una membrana hidrofóbica microporosa de PTFE comercialmente disponible puede obtenerse de W. L. Gore Associates, Inc. y membranas similares de Millipore, Inc. Goretex® es una membrana adecuada. Goretex® es una membrana micro-porosa que contiene poros que son demasiado pequeños para que pase el líquido, pero lo suficientemente grandes para que salgan los gases.

Según un aspecto de la presente invención, al menos la envoltura exterior 12 y el revestimiento 14 se fabrican de manera integrada, es decir se fabrican prácticamente en el mismo momento o prácticamente en el mismo paso de fabricación. Así pues, en una zona 24 donde se inserta la válvula 18 en el cartucho 10, la envoltura exterior 12 y el revestimiento 14 se funden entre sí y se convierten en prácticamente una masa integrada tal como se ilustra mejor en la FIG. 4. Las ventajas de una construcción integral incluye, aunque sin que esto represente limitación alguna, un cierre inherente entre el revestimiento y la envoltura, y una reducción en los costes de fabricación, eliminándose los pasos de fabricar estos componentes separadamente y después montarlos, entre otros. La válvula 18 puede fijarse al cartucho 10 mediante el ajuste a presión, soldadura ultrasónica, adhesivos, unión por rayos ultravioletas, y termoimpregnación, entre otros. Aunque los cartuchos integrales pueden fabricarse mediante diferentes procedimientos, un procedimiento preferido de fabricación es el moldeo por soplado, que se describe a continuación.

Se conoce ya en la técnica el proceso básico del moldeo por soplado. Se utiliza a menudo para fabricar productos huecos tales como botellas de plástico para bebidas, detergentes u otros líquidos. Las resinas habituales que pueden soplarse incluyen polietileno de diferentes densidades, tereftalato de polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo, elastómeros termoplásticos, poliestireno y fluoropolímeros, entre otros. El proceso básico de moldeo por soplado se compone de los pasos de plastificar o fundir la resina plástica, formando una forma previa o un parisón a partir de la resina fundida, soplar o inflar la resina fundida con un agente de soplado, por ejemplo un gas, hasta que la resina fundida toque las paredes de un molde, y enfriar/eyectar el objeto hueco formado. El moldeo básico por soplado se describe completamente en una serie de referencias, incluida "Entendiendo el Moldeo por Soplado", por Norman C. Lee, Hanser Gardner Publications (2000).

Los procesos habituales de moldeo por soplado incluyen el moldeo por soplado con extrusión, donde un parisón tubular se extruye normalmente hacia abajo, insertándose un pasador de soplado en el mismo, inflándolo, y el moldeo por soplado con inyección, donde se moldea un parisón mediante inyección, pasándose a un molde de soplado mientras está caliente, para su inflado. Otros procesos incluyen el moldeo por soplado con estiramiento biaxial y el moldeo por soplado con co-extrusión.

El moldeo por soplado con co-extrusión es similar al moldeo por soplado con extrusión y crea un recipiente con paredes de varias capas. Estas capas pueden realizarse de polímeros reciclados o re-triturados o polímeros vírgenes. Las capas pueden estar diseñadas para funciones especializadas, incluida resistencia de los rayos ultravioletas, resistencia a los combustibles, o impermeabilidad, entre otros. Las diferentes capas se extruyen conjuntamente en una serie de conjuntos de cabeza y troquel antes de su extrusión como un parísón e inflado. Con el moldeo por soplado con co-extrusión pueden obtenerse de dos a siete o más capas. Normalmente, se seleccionan los materiales de manera que las capas se unan entre sí para formar una única pared. Los revestimientos o cartuchos de varias capas pueden disminuir la permeabilidad del revestimiento a los gases, de modo que los gases, por ejemplo los gases atmosféricos, no pueden pasar al interior del revestimiento o cartucho, y de manera que el vapor de metanol no pueda abandonar fácilmente el revestimiento o el cartucho.

Según un aspecto de la presente invención, el cartucho 10 con la envoltura 12 y el revestimiento 14 se fabrican por moldeo por soplado con co-extrusión, de manera que el revestimiento 14 y la envoltura exterior 12 puedan separarse al menos parcialmente uno de otro, salvo en la zona 24 o cerca de la misma. El cartucho 10 puede tener también una o más capas intermedias entre la envoltura el revestimiento, y alguno de la envoltura o el revestimiento, o ambos, pueden tener una construcción de varias capas. Cuando el revestimiento 14 puede separarse al menos parcialmente de la envoltura exterior 12, el revestimiento 14 puede plegarse mientras que se está transportando el combustible del mismo para reducir la cantidad de combustible residual atrapado en el cartucho.

En una realización, la envoltura y el revestimiento están realizados de polímeros incompatibles. Tal como se utiliza en la presente, incompatibilidad se refiere a los polímeros o resinas que no se pueden unir entre sí durante un proceso de moldeo por soplado, y la compatibilidad se refiere a polímeros o resinas que pueden unirse entre sí en ausencia de adhesivos o compatibilizadores accesorios en un proceso de moldeo por soplado. Tal como se describe en la referencia co-pendiente y de propiedad común US 2005-0116190 A1, los materiales adecuados para la envoltura exterior y el revestimiento interior incluyen:

Componentes del Cartucho	Materiales Adecuados
Envoltura exterior 12	Polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), resina de poliacetal o acetalpolioximetileno (POM), polipropileno (PP), tereftalato de polietileno (PET), naftalato de polietileno (PEN), nylon, metales, y sus mezclas.
Revestimiento interior 14	LDPE fluorado, LDPE, laminado (PP, PE, acetato de etilenvinilo (EVA), fibra de vidrio, microvidrio, politetrafluoretileno (PTFE)), etilen-vinil-alcohol (EVOH), polifluoruro de vinilideno (PVDF)

Algunos de estos materiales pueden moldearse por soplado. Los materiales en contacto con el combustible, por ejemplo acetalpolioximetileno, polietileno fluorado y LDPE son resistentes al combustible. Dicho de otro modo, el combustible, a saber, metanol, no reduce ni descompone significativamente los materiales. El revestimiento interior 14 está preferentemente fluorado para aumentar su resistencia al metanol o aumentar su impermeabilidad al metanol. El fluorado y el laminado son modos preferidos para hacer que un polímero sea más resistente al combustible de metanol. El fluorado describe un proceso en el que se retira al menos un átomo de hidrógeno en el polímero y se sustituye por un átomo fluorado. El perfluorado es un proceso de fluorado en el que todos los átomos de hidrógeno se sustituyen por átomos de flúor. El revestimiento interior 14 o la envoltura exterior 12 pueden estar realizadas de polímero fluorado, o más preferentemente de un polímero, fluorándose a continuación el revestimiento interior y, tal como se utiliza en la presente, el término fluorado incluye artículos realizados de polímero fluorado y artículos que se fluoran después de su realización.

El artículo fluorado contiene preferentemente al menos un antioxidante. Como se utiliza en la presente, antioxidante incluye cualquier sustancia química que pueda añadirse al polímero a efectos de disminuir los efectos de degradación del oxígeno sobre el polímero. Dicha degradación puede hacer que un polímero pase a ser quebradizo o aumentar su velocidad de permeación/disminuir sus propiedades de barrera a los vapores. Puede utilizarse cualquier antioxidante que pueda mezclarse con el polímero o hacerse reaccionar para formar parte del polímero. Antioxidantes adecuados incluyen, aunque sin que esto represente limitación alguna, antioxidantes del tipo quinolina, antioxidantes del tipo amina, antioxidantes del tipo fenólico, antioxidantes del tipo fosfito y mezclas de los anteriores.

Ejemplos adecuados de antioxidantes tipo quinolina incluyen, aunque sin que esto represente limitación alguna, 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina-6-dodecil-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina y 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina. Véase la patente de los Estados Unidos número 6.569.927 de Gelbin.

Ejemplos adecuados de antioxidantes tipo amina incluye, aunque sin que esto represente limitación alguna, N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-sec-butil-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina; N, N'-difenil-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina; N-N'-di-

beta naftil-p-fenilendiamina; diaril-p-N,N'-bis-(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiaminas mezcladas; y N,N'-bis-(metilheptil)-p-fenilendiamina. Véase patente '927.

5 Ejemplos adecuados de antioxidantes de tipo fenólico incluye, aunque sin que esto represente limitación alguna, 1,2-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinaoil)hidracina, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benceno, 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-s-triacina-2,4,6-(1H,3H,5H)triona, 1,3,5-tris(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)-s-triacina-2,4,6-(1H,3H,5H)triona, 2-t-butil-4,6-dimetil fenol, 2,2'-metilbis(4-etil-6-t-butil-fenol), 2,2'-metilbis(4-metil-6-t-butil fenol), 2,4-dimetil-6-octil-fenol, 2,4-dimetil-6-t fenol, 2,4,6-tri-butil fenol, 2,4,6-triisopropil fenol, 2,4,6-trimeil fenol, 2,6-di-t-butil-4-etil fenol, 2,6-di-t-butil-4-metil fenol, 2,6-di-t-butil-4-n-butil fenol, 2,6-dioctadecil-4-metil fenol, 2,6-metil-4-didocecil fenol. Ácido triester 3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinaico con 1,3,5-tris(2-hidroxi-5-triacina-2,4,6-(1H,3H,5H)triona; bis(3,3-bis(4-hidroxi-3-t-butilfenil)ácido butanoico)glicolester, 4-hidroximetil-2,6-di-t-butil fenol, octadecilo 3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidroxinamato, tetraquis [metil(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidroxinamato)]metano,2,2'-oxamido-bis[etil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-3-t-butilfenil)]propianato, y 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benceno. Véase la patente '927. En la patente de los Estados Unidos número 4.839.405 de Speelman et al, pueden encontrarse ejemplos adicionales de antioxidantes tipo fenólico.

20 Ejemplos adecuados de antioxidantes tipo fosfito incluyen, aunque sin que esto represente limitación alguna, tris(2,4-tert-butil-fenil(fosfito), tris(monononilfenil)fosfito, tris(dinonilfenil)fosfito, difosfito de distearilpentaeritritol y difosfito de dioctilpentaeritritol. Véase la patente de los Estados Unidos número 6.326.072 de Ojeda et al.

25 Como variante, el revestimiento interior puede estar realizado de una lámina que tenga al menos dos capas. Los materiales para la lámina se seleccionan de PP, PE, EVOH, EVA, fibra de vidrio, microfibras y PTFE, tal como se describe en la tabla anterior. EL PP, PE, EVA y PTFE puede moldearse ventajosamente por soplado con co-extrusión como una lámina de varias capas para el revestimiento 14. Los materiales adecuados enumerados anteriormente no son exhaustivos y pueden utilizarse otros materiales.

30 Puede utilizarse un ensayo conocido para seleccionar si los polímeros adecuados para el revestimiento serían incompatibles con los polímeros adecuados para la envoltura. En este ensayo, se funden mutuamente muestras de un polímero de revestimiento y un polímero de envoltura, preferentemente en forma de polvo o fibra. Dependiendo de las temperaturas de fusión de los polímeros, la mezcla se calienta y se funde en un recipiente, por ejemplo una cubeta metálica o un crisol de cerámica. A continuación se enfría lenta o rápidamente la masa fundida. Dado que el primer polímero en fundirse puede trasladarse al fondo del recipiente, la mezcla enfriada puede ser atacada con un disolvente, por ejemplo etanol, para volver a mezclar ambos componentes. La mezcla puede después volver a calentarse para que se funda de nuevo y fomentar el crecimiento de cristales. La superficie de la mezcla puede inspeccionarse por el microscopio para determinar si existen componentes de polímeros en diferentes fases y, en consecuencia, son incompatibles. Además, puede inspeccionarse la superficie con un microscopio electrónico de barrido después de revestir la superficie con un material reflector, por ejemplo, oro, mediante un procedimiento de bombardeo iónico. Este ensayo se conoce en la técnica y se describe completamente en [www.rit.edu/bekpph/sen1/Projects/lyer](http://www.rit.edu/bekpph/sen1/Projects/lyer). La presente invención no se limita a ensayo alguno en particular para determinar la incompatibilidad.

45 Como variante, los polímeros adecuados para el revestimiento interior y los polímeros de la envoltura exterior pueden seleccionarse entre resinas polares y resinas no polares, que son incompatibles entre sí. Las resinas polares incluyen acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), tereftalato de polietileno (PET), policloruro de vinilo (PVC), policarbonato (PC), nylon (por ejemplo sulfuros de polisulfonas y poliarileno), éteres de poliarileno (por ejemplo óxido de polifenileno, polieter-cetonas, polieter-eter-cetonas, acetato, copolímero de acrílico-policloruro de vinilo) y el poliuretano termoplástico (TPU). Las resinas no polares incluyen el polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP) y poliestireno. Aunque una resina polar es compatible con una resina polar y una resina no polar es compatible con una resina no polar, una resina polar es incompatible con una resina no polar. El uso de resinas compatibles polares y no polares en el moldeo por soplado se describe en la patente de los Estados Unidos número 6.824.860 de Edwards et al.

55 Otros ejemplos conocidos de polímeros incompatibles incluyen elastómeros termoplásticos (TPE), por ejemplo Santropene®, Vyram® o Trefsin®, que son incompatibles con acetal y PVC. En un ejemplo, la envoltura puede ser polioximetileno de acetal (POM) y el revestimiento puede ser un TPE. Trefsin® es un TPE de caucho butilo y se sabe que es relativamente impermeable a los fluidos y los gases y resistente a los productos químicos y el calor.

60 Según otro aspecto de la presente invención, pueden utilizarse agentes deslizantes para promover la incompatibilidad. En un ejemplo, el polietileno (PE) es incompatible con agentes deslizantes tales como las amidas de ácido graso de cadena larga. Los agentes deslizantes incorporados al PE en su forma fundida pasarían a la superficie al enfriarse el PE. La velocidad inicial de paso de los agentes deslizantes puede ser elevada hasta que se forme una película fina en la superficie. Esta película fina de agentes deslizantes contribuye a la separación de las capas dentro del cartucho moldeado por soplado. Agentes deslizantes adecuados para el PE incluyen amidas de ácido oleico (oelamida) y ácido erúico (erucamida). Los agentes deslizantes pueden añadirse al revestimiento o a la envoltura o a cualquier capa o capas intermedias para promover la separación del revestimiento de la envoltura.



Como variante, a los polímeros pueden añadirse cargas que absorban la humedad, por ejemplo carbonato cálcico o talco, para promover la incompatibilidad.

5 De igual modo, si se selecciona el PE como envoltura o revestimiento, entre la envoltura y el revestimiento puede moldearse una cera por soplado. Se sabe que las ceras, por ejemplo cera parafina, cera microcristalina o cera sintética, son incompatibles con el PE.

10 Según otro aspecto de la invención, el moldeo por soplado con co-extrusión se efectúa en serie, denominado aquí en adelante moldeo por soplado en serie o secuencial. En primer lugar se extruye la envoltura y se sopla a un espesor y resistencia determinados previamente. Se enfría la envoltura lo suficiente antes de que se extruya el revestimiento y se sople contra la envoltura enfriada. Debido a la diferencia de temperatura, el revestimiento no se uniría con la envoltura, permitiendo así que el revestimiento pueda, al menos parcialmente, separarse de la envoltura, salvo en la zona 24, o cerca de la misma. Este es un ejemplo de procedimiento para realizar un cartucho con envoltura y revestimiento integrales. Como variante, en lugar de esperar que se enfríe la envoltura, se extruye una capa de cera intermedia y se sopla antes de que se extruya y sople el revestimiento.

20 Según otro aspecto de la presente invención, se realiza la envoltura exterior 12 previamente. Dicho de otro modo, se fabrica antes de que moldee por soplado el revestimiento interior 14. La envoltura exterior 12 puede moldearse por inyección, moldearse por compresión, o moldearse por soplado. El revestimiento interior 14 puede insertarse directamente en la envoltura exterior 12 realizada previamente. Si la envoltura 12 se realiza de un material incompatible con el revestimiento interior 14 o si se enfría la envoltura 12, entonces el revestimiento 14 podría al menos separarse de la envoltura 12, tal como se explica anteriormente. Como variante, entre la envoltura 2 y el revestimiento 14 puede depositarse una capa de cera.

25 Cuando se realiza previamente la envoltura 12, el revestimiento interior 14, cuando está totalmente inflado o lleno, puede tener un volumen mayor que el volumen de la envoltura exterior 12. Como se ilustra en la FIG. 5A, el revestimiento 14 tiene un volumen relativamente mayor que la envoltura exterior 12, de manera que cuando se inserta el revestimiento 14 en la envoltura exterior 12, su piel se pliega dentro de la envoltura interior 12. Una ventaja de tener un revestimiento interior relativamente más grande, es que libera los esfuerzos locales en las esquinas del ángulo recto del revestimiento interior 14, ilustrado en la FIG. 4. El espesor de la pared en las esquinas agudas es típicamente menos en un artículo moldeado por soplado. El revestimiento ilustrado en la FIG. 5A no tiene esquina aguda para eliminar los esfuerzos locales.

35 El revestimiento interior 14 puede moldearse por soplado en un molde configurado para producir paredes laterales plegables, por ejemplo, paredes laterales en forma de acordeón o paredes laterales plegadas tal como se ilustra en la FIG. 5B. Tal como se ilustra, el revestimiento interior 14 tiene al menos un pliegue 44 formado en el lado. Como variante, el revestimiento interior 14 puede moldearse por soplado en la forma que se ilustra en la FIG. 5A y el pliegue puede formarse posteriormente. Una ventaja de formar el pliegue o pliegues es que a medida que el combustible se retira del revestimiento, las paredes del revestimiento se plegarían a lo largo del pliegue o pliegues de una forma determinada previamente para aumentar la extracción de combustible del revestimiento, utilizando a su vez la menor cantidad de energía o alimentación para retirar el combustible del revestimiento o cartucho.

40 Después de que se moldean por soplado la envoltura o el revestimiento, la válvula 18 se inserta en la zona de cuello 24. Un soldador por ultrasonidos (no ilustrado), funde los materiales de plástico designados como área de cuello 24 para sellar el cuerpo de válvula 30 con la envoltura exterior 12.

50 La aplicación de energía ultrasónica para unir los componentes de plástico se ha utilizado en muchas industrias. En la soldadura por ultrasonidos, un suministro de energía eléctrica transforma la energía eléctrica en energía ultrasónica de 20 kHz o 40 kHz. Un convertidor cambia esta energía eléctrica en energía ultrasónica vibratoria y mecánica. Un brazo transmite la energía mecánica ultrasónica directamente a las partes que deben montarse. Una combinación de fuerza aplicada, fricción de superficie, y fricción intermolecular en la superficie coincidente entre las partes que deben unirse eleva la temperatura hasta que se alcanzan los puntos de fusión de los materiales. La fuerza se mantiene después de que cesan las vibraciones y se produzca una unión o soldadura molecular en el punto de contacto. En la patente de los Estados Unidos número 6.115.902, titulada "Procedimiento para Fabricar una Cuchilla", y cedida a BIC Corporation, aparece una discusión más completa de la soldadura ultrasónica.

55 Para afectar a un cierre, los materiales unidos deben ser similares o compatibles. De modo preferente, los materiales unidos son químicamente compatibles o tienen puntos de fusión similares de manera que ambos se funden en el mismo momento aproximadamente.

60 El revestimiento interior y/o la envoltura exterior o cualquier otro componente del cartucho 10 pueden revestirse con una capa de material protector con fines de resistencia al desgaste y otros. Un material protector adecuado es el dióxido de silicón ( $\text{SiO}_2$ ), que puede aplicarse mediante la técnica de deposición por vapor o bombardeo iónico u otros procedimientos conocidos. Las moléculas de silíce se fusionan sobre un substrato tal como  $\text{SiO}_x$ , donde la x es 1 o 2. Otros revestimientos adecuados incluyen, aunque sin que esto represente limitación alguna, óxido de aluminio

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  ( $n\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{E}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_2(28\text{H}_2\text{O})$ , compuesto de mordenita de estaño/ $\text{SnO}_2$ , compuesto de fosfato de zirconio-fosfato/sílice, entre otros. Estos revestimientos se describen en la solicitud europea de patente 1.427.044A2.


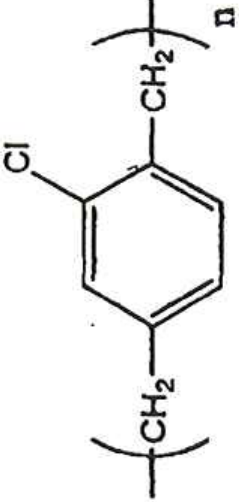
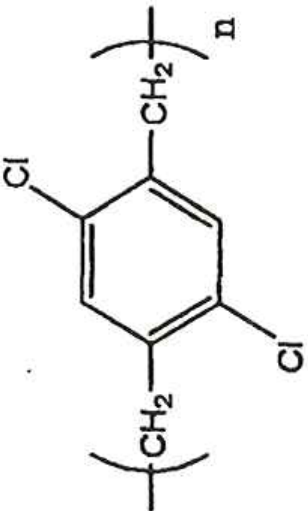
5 El aluminio y el cromo pueden pulverizarse o pintarse sobre el revestimiento o la envoltura para proporcionar una barrera a la transmisión de gases en el componente. El aluminio y otros metales pueden depositarse también mediante una técnica de bombardeo iónico. Puede pintarse o aplicarse de otro modo cualquier material con baja permeabilidad a los gases.

10 Otros revestimientos adecuados incluyen, aunque sin que esto represente limitación alguna, la clase de revestimientos de epoxi-amina, que son resistentes al vapor de agua y otros gases, tales como oxígeno y dióxido de carbono, para disminuir la permeabilidad al vapor del cartucho o el revestimiento interior. Dichos revestimientos pueden obtenerse comercialmente como revestimientos Bairocade® en PPG Industries, Inc. de Cleveland, Ohio. Este tipo de revestimientos pueden aplicarse también utilizándose pistolas electrostáticas y curándose en hornos de infrarrojos para crear la barrera a los gases. Los revestimientos pueden aplicarse también mediante el tratamiento por inmersión, pulverización o pintado. Estos revestimientos se utilizan normalmente para revestir botellas o latas para bebidas a fin de proteger las bebidas que se encuentran en el interior.

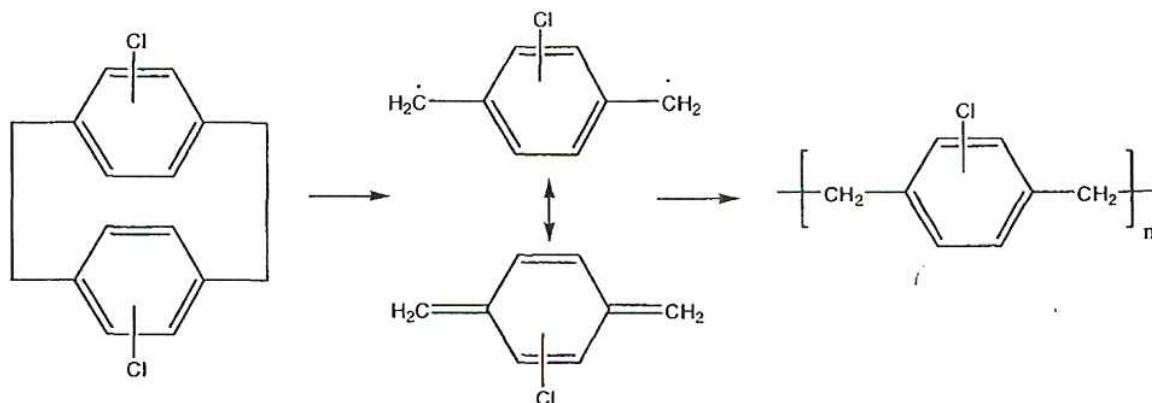
20 Otros revestimientos adecuados con baja permeabilidad a los gases incluyen (i) una resina prácticamente sin gelificar o producto de reacción formado de la reacción de un poliéster epoxi funcional con una amina, descrito en la patente de los Estados Unidos número 6.417.292, (ii) polímeros de amida carboxilados descritos en la patente de los Estados Unidos número 4.174.333 y (iii) una composición de revestimiento con base de agua preparada mediante la disolución en un medio acuoso, y al menos un producto de reacción neutralizado de un poliepóxido y un aminoácido descrito en la patente de los Estados Unidos número 4.238.428.

25 Los copolímeros de policloruro de vinilideno (PVDC) son también un revestimiento adecuado.

30 Según otro aspecto de la presente invención, un polímero de xilileno lineal, amorfo, claro y policristalino, puede revestir la superficie interior y/o exterior del revestimiento interior y/o la envoltura exterior para disminuir la permeabilidad del revestimiento interior exterior a los gases. El polímero de xilileno se encuentra comercialmente disponible como Parylene®, de Specialty Coating Systems. Tres resinas adecuadas de Parylene son Parylene N (poli-para-xilileno), Parylene C (poli-monocloro-para-xilileno) y Parylene D (poli-dicloro-para-xilileno). Estas resinas tienen las estructuras siguientes, respectivamente:

 <p style="text-align: center;"><math>n &gt; 5000</math></p>	 <p style="text-align: center;"><math>n &gt; 5000</math></p>	 <p style="text-align: center;"><math>n &gt; 5000</math></p>
<p style="text-align: center;">Parylene N (poly-para-xylylene)</p>	<p style="text-align: center;">Parylene C (poly-monochloro-para-xylylene)</p>	<p style="text-align: center;">Parylene D (poly-dichloro-para-xylylene)</p>

5 El xilileno está revestido sobre un sustrato, por ejemplo, el revestimiento interior o la envoltura exterior, mediante el proceso de polimerización por deposición con vapor. Ese proceso forma el revestimiento a partir de un monómero gaseoso sin una fase líquida intermedia. Así pues, no es necesario disolvente, plastificante, catalizador ni acelerador. Se calienta el xilileno dímero en forma de polvo a aproximadamente 150°C y se cambia a estado de vapor. A continuación, se calienta la molécula dímera a 690°C, 0,5 torr. para cambiar la estructura molecular a una estructura de monómero. Los monómeros de vapor revisten el sustrato y cuando se enfrían a la temperatura ambiente, el monómero se convierte en un polímero, uniendo la estructura. A continuación se ilustra este proceso:



10 Como resultado de ello, los sustratos con bordes agudos o contornos cortantes pueden revestirse uniformemente y sin picaduras ni vacíos. Pueden depositarse revestimientos de hasta 0,1 mil. El xilileno es también insoluble en los disolventes más habituales, incluidos disolventes orgánicos, reagentes inorgánicos y ácidos.

15 El xilileno es compatible con muchos plásticos, tales como el polipropileno y el polietileno de alta densidad y muchos metales, tales como el acero inoxidable. En general, el xilileno es compatible con el acero inoxidable, tantalio, titanio, nitinol, oro, platino, inconel, iridio, plata, tungsteno, aleaciones de cualquiera de estos metales, carbono o fibra de carbono, acetato de celulosa, nitrato de celulosa, silicona, tereftalato de polietileno, poliuretano, poliamida, poliéster, poliortoester, polianhídrido, poliéter-sulfona, policarbonato, polipropileno, polietileno de alta densidad molecular, politetrafluoretileno, mezclas o copolímeros de estos polímeros, ácido poliláctico, ácido poliglicólico, o copolímeros de los mismos, un polianhídrido, policaprolactona, valerato de polihidroxibutirato o mezclas o copolímeros de los mismos. Así pues, el xilileno puede revestir también miembros de cierre (por ejemplo juntas tóricas 38), componentes de válvula 18 (tales como el pistón de acero inoxidable 32 y el muelle 34) y cualesquiera otros componentes del cartucho 10.

25 Según otro aspecto de la presente invención, sobre el revestimiento interior y/o la envoltura exterior se envuelve una película de barrera a los gases a fin de disminuir la velocidad de permeación del cartucho. Una película de barrera adecuada es una película de poliéster termoplástica, orientada biaxialmente. Esta película de poliéster es un tereftalato de polietileno realizada de etilen-glicol y tereftalato de dimetilo. Esta película de poliéster está comercialmente disponible como Mylar® de DuPont y está revestida normalmente en un lado con un copolímero de PVDC. A fin de mejorar sus propiedades de barrera, la película de tereftalato de polietileno puede revestirse también con dióxido de silicona, tal como se describe anteriormente.

35 Mylar® puede sellarse térmicamente. Esta película es resistente a los disolventes más comunes y tiene buenas propiedades de barrera al oxígeno y la humedad. Mylar® está también disponible como lámina de varias capas SBL® (Lámina Súper Barrera). Esta lámina comprende capas barrera no laminadas (revestimientos metalizados y revestimientos con base de polímero) y un revestimiento sellable térmicamente a fin de proporcionar un cierre hermético capaz de mantener un vacío. La velocidad de transmisión de oxígeno informada es < 0,00004" cc/100 pulgadas cuadradas/d (23°C/50% de humedad relativa), lo que es un indicador de la velocidad de permeación del gas atmosférico. La velocidad informada de transmisión del vapor de agua es 0,0003 g/100 pulgadas cuadradas/d (23°C/50% de humedad relativa).

45 Otras películas barrera adecuadas se ensayaron y describieron en "Caracterización de Polímeros de Película Delgada a través del Análisis Mecánico Dinámico y Permeación" por H.M. Herring, Lockheed Martin Engineering & Sciences for NASA Langley Research Center, junio de 2003 y disponible en [http://techreports.larc.nasa.gov/ltrs/PDF/cr/NASA\\_2003-cr212422.pdf](http://techreports.larc.nasa.gov/ltrs/PDF/cr/NASA_2003-cr212422.pdf)

50 Las películas de barrera ensayadas incluyen poliuretano (disponible como PUR en 3M), etilen-vinil-alcohol unido a un sustrato de poliéster (disponible como Eval-F en Evalca), poliamida (disponible como Kapton de DuPont), tereftalato de polietileno (disponible como Mylar® de Dupont) y fluorpolímeros (disponibles como Paint Rep. en 3M y como Tedlar de DuPont). Los resultados del ensayo confirman las buenas propiedades de barrera al vapor del

- 5 tereftalato de polietileno (Mylar). El poliuretano tiene las propiedades de barrera más bajas, en el rango de 2,5 – 3,0 ( $\times 10^{-6}$ ) mol/m-sec-Pa bajo varias condiciones. Los fluoropolímeros (Tedlar) y la Polimida (Kapton) tienen mayores propiedades barrera a menos de aproximadamente 1 2,5 – 3,0 ( $\times 10^{-6}$ ) mol/m-sec-Pa bajo varias condiciones. Así pues, las películas que tienen propiedades de barrera mayores o iguales al poliuretano son adecuadas para el uso en la presente invención. Dicho de otro modo, la velocidad de transmisión del gas o el vapor de las películas adecuadas debería ser la misma que la velocidad de transmisión del vapor del poliuretano, o inferior a la misma. La velocidad de transmisión del vapor es preferentemente más baja que la velocidad de transmisión de vapor del poliuretano.
- 10 Las películas barrera adecuadas adicionales incluyen las que se conocen en la industria del envasado de alimentos. Estos incluyen al alcohol polivinílico (PVOH), etilen-vinil-alcohol (EVOH), copolímeros de policloruro de vinilideno (PVDC o Saran), resinas de nylon (incluidos nylon 6, nylon 66 y nylons aromáticos/amorfos), poliacrilonitrilo (PAN), naftalato de polietileno (PEN), tereftalato de poli(trimetileno) (PTT), copolímeros de resorcinol, polímeros de cristal líquido, poliquetonas alifáticas (PK), y mezclas y copolímeros de estos materiales. Estas películas barrera se describen completamente en “una Retrospectiva de Veinte Años sobre los Plásticos: Materiales de Envasado Barrera al Oxígeno” por G. Strupinsky y A. Brody, de Rubbright\*Brody, Inc.
- 15 Otras películas adecuadas pueden incluir también el policloruro de vinilo (PVC).
- 20 Los revestimientos y películas barrera que se describen en la presente pueden cubrir todas las superficies del revestimiento o la envoltura, o menos de todas las superficies. La reducción sustancial de la velocidad de permeación puede obtenerse con menos del 100% de cobertura de revestimiento/película. Por ejemplo, las zonas de la superficie que rodean la válvula 18 pueden quedar sin cubrir o bien se pueden tolerarse micro-desgarros en la película o el revestimiento sin un efecto negativamente importante en la velocidad reducida de permeación. El
- 25 revestimiento barrera puede revestir el interior y/o el exterior del revestimiento o la envoltura. Además, el revestimiento y/o la envoltura pueden revestirse y envolverse en una película barrera, por ejemplo, una parte del revestimiento y/o envoltura se reviste con barrera y la otra parte va envuelta con la película barrera, o el revestimiento y/o la envoltura pueden revestirse con una barrera y después la superficie revestida se envuelve con una película barrera.
- 30 Aunque es evidente que las realizaciones ilustrativas de la invención descritas en el presente cumplen los objetivos de la presente invención, puede observarse que las personas entendidas en la técnica podrán desarrollar numerosas modificaciones y otras realizaciones. Además, las características y/o elementos de cualquier realización pueden utilizarse individualmente o en combinación con otras realizaciones. En consecuencia, se entenderá que las reivindicaciones adjuntas tienen como objetivo cubrir todas las citadas modificaciones y realizaciones, que entrarían
- 35 dentro del ámbito de la presente invención.

**REFERENCIAS CITADAS EN LA MEMORIA DESCRIPTIVA**

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es para comodidad del lector solamente. No forma parte del documento de la patente europea. Aun cuando se tuvo gran cuidado en cumplir las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO declina toda responsabilidad a este respecto.

**Documentos de patentes citados en la memoria descriptiva**

- US 5992008 A [0006]
- US 5945231 A [0006]
- US 20030082427 A1 [0008] [0031]
- WO 9829245 A [0009]
- US 20030215655 A1 [0009]
- US 20030077493 A1 [0020]
- US 20030096150 A1 [0021]
- US 20050023236 A1 [0024] [0032]
- US 2005016190 A1 [0024] [0038]
- US 20050118468 A1 [0026]
- US 20050022883 A1 [0027]
- US 3508708 [0032]
- US 4562123 A [0032]
- US 6569927 B, Gelbin [0040]
- US 4839405 A, Spellman [0042]
- US 6326072 B, Ojeda [0043]
- US 6824860 B, Edwards [0046]
- US 6115902 A [0055]
- EP 1427044 A2 [0057]
- US 6417292 B [0060]
- US 4174333 A [0060]
- US 4283428 A [0060]

**Literatura no sobre patentes citada en la descripción:**

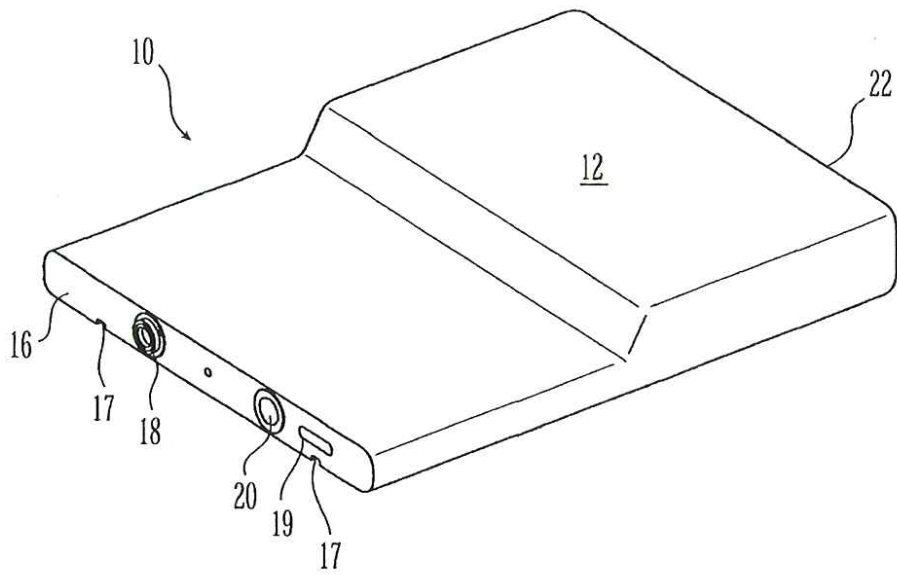
- Here Come the Microengines. *The Industrial Physicist*, December 2001, 20-25 [0023]
- **NORMAN C. LEE**. Understanding Blow Molding. Hanser Gardner Publications, 2000 [0034]
- **S. IYER**. Study of Dispersion of Polyethylene Oxide in Polypropylene. November 2000 [0045]
- **H.M. HERRING**. Characterization of Thin Film Polymers Through Dynamic Mechanical Analysis and Permeation. *Lockheed Martin Engineering & Sciences for NASA Langley Research Center*, June 2003, //techreports.larc.nasa.gov/ltrs/PDF/2003/cr/NASA-2003-cr212422.pdf [0067]

**REIVINDICACIONES**

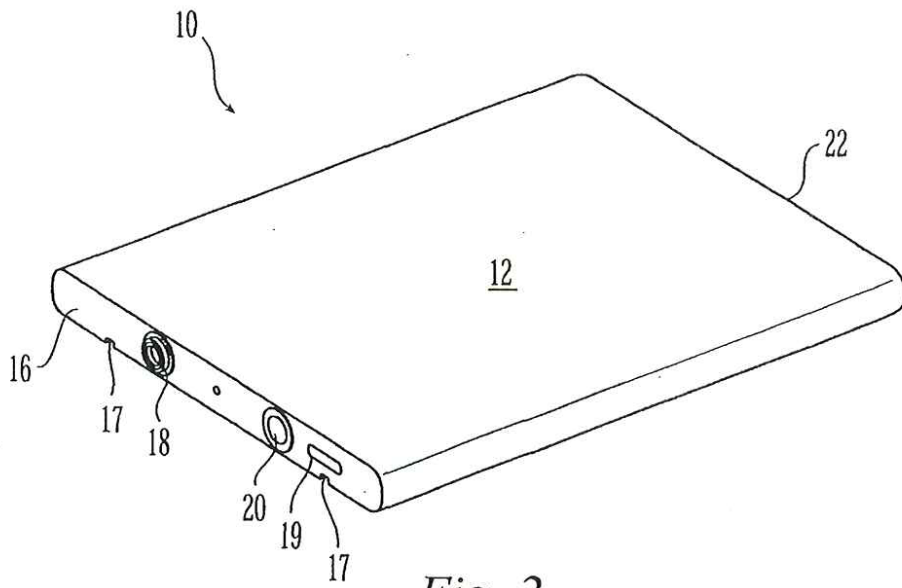
1. Suministro de combustible para pila de combustible, que comprende:
  - 5 una envoltura exterior,  
un revestimiento interior plegable que contiene combustible líquido, y  
un componente de válvula adaptado para transportar combustible desde el suministro de combustible hasta una pila de combustible,  
10 caracterizado porque la envoltura exterior y el revestimiento interior se realizan mediante el moldeo por soplado de manera que el revestimiento interior y la envoltura exterior pueden separarse al menos parcialmente entre sí salvo una zona cercana a la localización del componente de válvula, donde el revestimiento interior y la envoltura exterior se fusionan entre sí y forman una masa integrada, y porque el suministro de combustible está diseñado de manera que en caso de que el combustible se transporte desde el suministro de combustible a la pila de combustible, el revestimiento interior se pliega al menos  
15 parcialmente.
  2. Suministro de combustible según la reivindicación 1, caracterizado porque el revestimiento interior comprende artículos moldeados por soplado.
  - 20 3. Suministro de combustible según la reivindicación 1, caracterizado porque el revestimiento interior, cuando está completamente lleno, tiene una capacidad de volumen mayor que el de la envoltura exterior.
  4. Suministro de combustible según la reivindicación 1 o 3, caracterizado porque el revestimiento interior comprende al menos una pared lateral plegable.
  - 25 5. Suministro de combustible según la reivindicación 1, caracterizado porque la envoltura exterior y el revestimiento interior están realizados de polímeros que son incompatibles entre sí, y porque los polímeros incompatibles no se unen mutuamente en su estado fundido.
  - 30 6. Suministro de combustible según la reivindicación 5, caracterizado porque uno de la envoltura exterior y el revestimiento interior comprende una resina polar, y el otro de la envoltura exterior y el revestimiento interior comprende una resina no polar.
  - 35 7. Suministro de combustible según la reivindicación 6, caracterizado porque las resinas polares comprenden acrilonitril-butadien-estireno, poliésteres termoplásticos, policarbonatos, policloruro de vinilo, poliamidas, éteres de poliarileno, o poliuretanos termoplásticos.
  8. Suministro de combustible según la reivindicación 6, caracterizado porque las resinas no polares comprenden polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno o poliestireno.
  - 40 9. Suministro de combustible según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos uno de la envoltura exterior y el revestimiento interior comprende polietileno, y porque el otro de la envoltura exterior y el revestimiento interior comprende un agente deslizante.
  - 45 10. Suministro de combustible según la reivindicación 3, caracterizado porque al menos uno del revestimiento exterior y el revestimiento interior comprende una carga hidrofílica.
  11. Suministro de combustible según la reivindicación 1, caracterizado porque el suministro de combustible comprende además una capa intermedia dispuesta entre la envoltura exterior y el revestimiento interior, y porque la capa intermedia es incompatible con al menos uno de la envoltura exterior y el revestimiento interior.
  - 50 12. Suministro de combustible según la reivindicación 11, caracterizado porque la capa intermedia comprende una cera.
  - 55 13. Suministro de combustible según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos uno de la envoltura exterior o el revestimiento interior se modifica para aumentar su barrera al vapor.
  14. Suministro de combustible según la reivindicación 13, caracterizado porque al menos uno de la envoltura exterior o el revestimiento interior está revestido con un revestimiento barrera a los gases.
  - 60 15. Suministro de combustible según la reivindicación 14, caracterizado porque el revestimiento barrera comprende al menos uno de:  
epoxi-amida;  
óxido de silicona  
65 aluminio o cromo;

- 5 un material seleccionado de un grupo compuesto de una resina prácticamente sin gelificar o producto de reacción formado de la reacción de un poliéster funcional epoxi con una amina, polímeros de amida carboxilados y un compuesto de revestimiento con base de agua preparado para disolverse o dispersarse en un medio acuoso, y al menos un producto de reacción parcialmente neutralizado de un poliepóxido y un aminoácido; o xilileno.
- 10 16. Suministro de combustible según la reivindicación 13, caracterizado porque al menos uno de la envoltura exterior o el revestimiento interior va envuelto con una película barrera a los gases.
- 15 17. Suministro de combustible según la reivindicación 16, caracterizado porque la película barrera a los gases comprende tereftalato de polietileno.
18. Suministro de combustible según la reivindicación 17, caracterizado porque el tereftalato de polietileno va revestido con un copolímero de policloruro de vinilideno o dióxido de silicona.
- 20 19. Suministro de combustible según la reivindicación 1, caracterizado porque la película barrera a los gases se selecciona de un grupo compuesto de alcohol de polivinilo (PVOH), etilen-vinil-alcohol (EVOH), EVOH unido a un substrato de poliéster, copolímeros de policloruro de vinilideno (PVDC o Saran), resinas de nylon, fluor-polímeros, poiliacrilonitrilo (PAN), naftalato de polietileno (PEN), tereftalato de poli(trimetileno) (PTT), copolímeros de resorcinol, polímeros de cristal líquido, policetonas alifáticas (PK), y mezclas copolímeros de estos materiales.
- 25 20. Suministro de combustible según la reivindicación 13, caracterizado porque al menos uno de la envoltura exterior o el revestimiento interior está fluorado.
21. Suministro de combustible según la reivindicación 13, caracterizado porque al menos uno de la envoltura exterior o el revestimiento interior contiene al menos un oxidante.
- 30 22. Suministro de combustible según la reivindicación 21, caracterizado porque el antioxidante comprende al menos uno de:
- 35 Un antioxidante tipo quinolina;  
Un antioxidante tipo amina;  
Un antioxidante tipo fenólico; o  
Un antioxidante tipo fosfito.

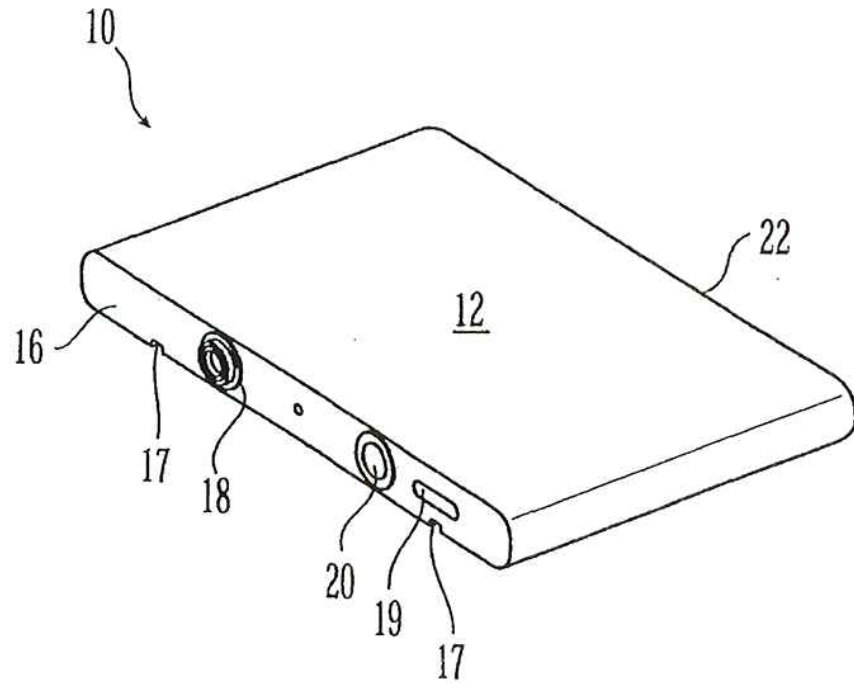




*Fig. 1*



*Fig. 2*



*Fig. 3*

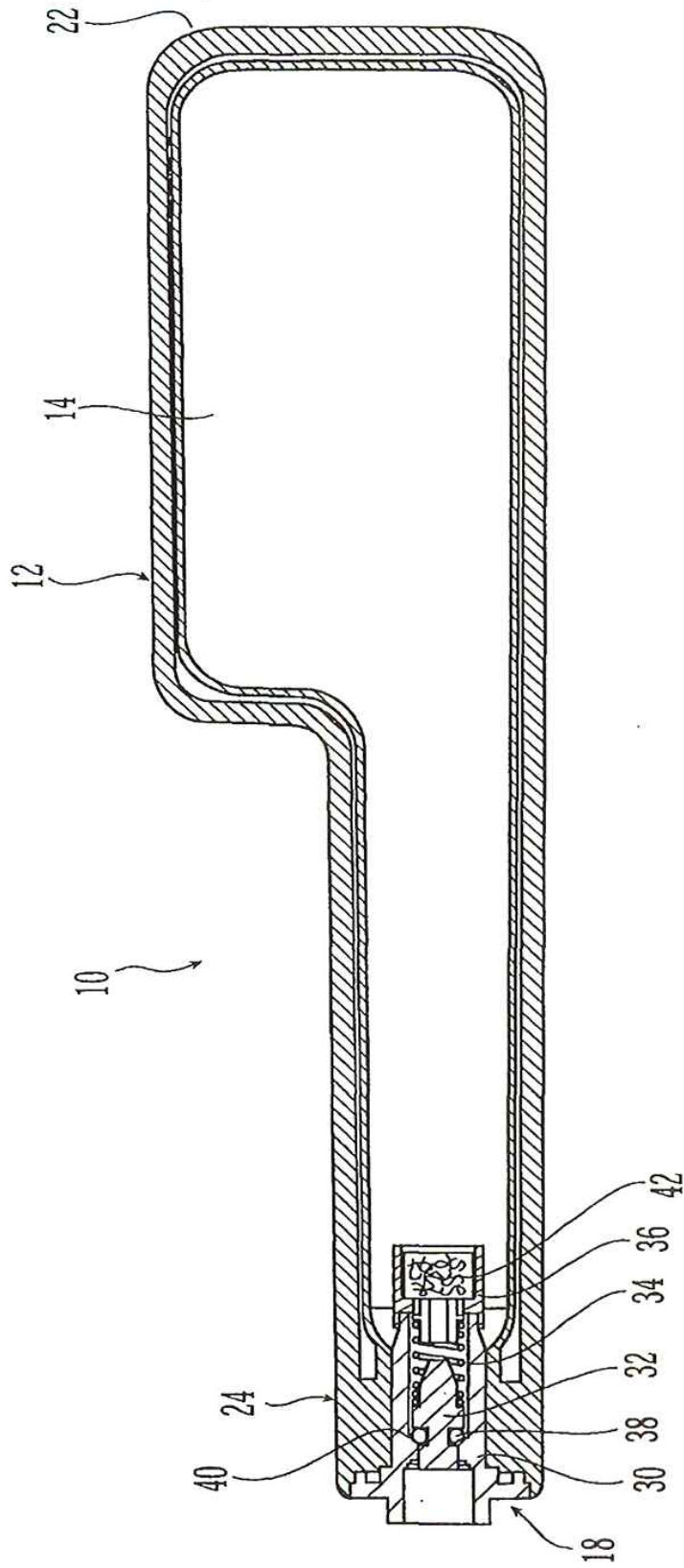
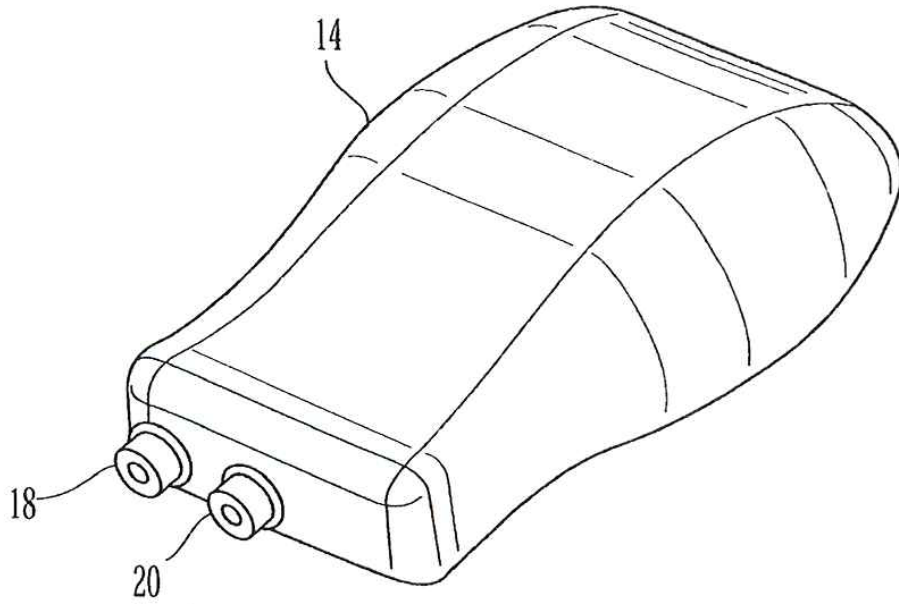
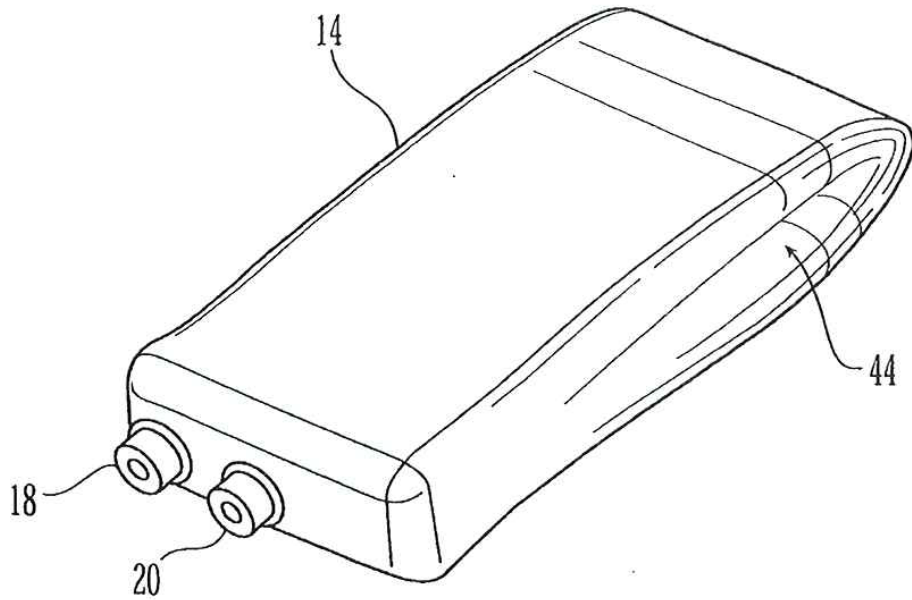


Fig. 4



*Fig. 5a*



*Fig. 5b*