

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 892**

21 Número de solicitud: 201330956

51 Int. Cl.:

C10M 101/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

25.06.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.12.2014

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE HUELVA (65.0%)

C/ Dr. Cantero Cuadrado, 6

21071 Huelva ES y

UNIVERSIDAD DE CARTAGENA (35.0%)

72 Inventor/es:

GARCÍA ZAPATEIRO, Luis Alberto;

VALENCIA BARRAGÁN, Concepción ;

DELGADO CANTO, Miguel Ángel;

GALLEGOS MONTES, Crispulo y

FRANCO GÓMEZ, José M^a

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **Grasas biodegradables y procedimiento de obtención de las mismas a partir de oleínas residuales**

57 Resumen:

Grasas biodegradables y procedimiento de obtención de las mismas a partir de oleínas residuales.

La presente invención se refiere a grasas lubricantes biodegradables que comprenden: oleínas residuales resultantes del proceso de refinado de aceites de girasol, girasol alto oleico, orujo de oliva, soja, colza o mezclas de los mismos, un hidróxido metálico y un agente antioxidante. La presente invención también se refiere al procedimiento de obtención de las mismas y al uso de dichas grasas.

ES 2 525 892 A1

GRASAS BIODEGRADABLES Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE LAS MISMAS A PARTIR DE OLEÍNAS RESIDUALES.

DESCRIPCIÓN

Objeto de la invención

- 5 La presente invención se refiere al desarrollo de grasas lubricantes biodegradables, formuladas a partir de oleínas residuales resultantes del proceso de refinado de aceites vegetales con hidróxidos metálicos.

Estado de la técnica anterior

- 10 Las oleínas son residuos que resultan del proceso de refinado de aceites vegetales y se componen de una mezcla de glicéridos y ácidos grasos libres, con un contenido en estos últimos componentes superior al 50%, consistentes en ácidos grasos insaturados y saturados. Usualmente, se obtienen oleínas a partir de grasas y aceites de origen natural. Las oleínas pueden emplearse directamente o tras un proceso ulterior de destilación.

- 15 Existen numerosos documentos que describen procedimientos para la obtención de grasas lubricantes y al uso de oleínas como materia prima, como por ejemplo la patente.

ES 2242251-T3 que se refiere al uso de las oleínas como materias primas para la fabricación de sustancias tensioactivas.

- 20 La fabricación de grasas lubricantes, con generación in situ de un jabón metálico que actúa como agente espesante, es un proceso complejo que consiste en llevar a cabo la reacción de saponificación entre ácidos grasos y una disolución alcalina, seguida de una deshidratación, calentamiento hasta la temperatura de transición, etapa de enfriamiento y, finalmente, un proceso de homogenización. El procedimiento
25 tradicional de fabricación de grasas lubricantes espesadas con jabones metálicos de ácidos grasos y, mayoritariamente, con 12-hidroxiestearato de litio o de calcio queda bien descrito en numerosas patentes americanas de los años 50 y 60.

- La solicitud de patente describe composiciones de grasas lubricantes que tienen mejor resistencia al agua, estabilidad mejorada al cizallamiento y excelentes propiedades
30 frente a la pérdida de aceite.

En referencia a la obtención de grasas lubricantes consideradas biodegradables, en la patente estadounidense US 4115282, se enuncia el objetivo de proporcionar una grasa biodegradable para carriles, puntos, cruces y vehículos ferroviarios, que consiste en un aceite lubricante, agua, un agente espesante y, opcionalmente, aditivos

adicionales. Específicamente, la composición de la grasa de la invención comprende un aceite o grasa, vegetal o animal, biodegradable en una mezcla acuosa que contiene agente espesante o gelificante de origen vegetal.

5 La patente europea EP/O806470/A2 se refiere a un aceite vegetal, una grasa de aceite no-mineral y un procedimiento para preparar la misma. El espesante es un carboxilato de metal alcalino o alcalinotérreo, que se prepara, preferiblemente, *in situ* en el aceite.

La patente Internacional WO 97/46642 se refiere al uso de ésteres como bases lubricantes biodegradables en aceites de motor de dos tiempos y como componente de grasas lubricantes en gran parte biodegradables.

10 La patente internacional WO 03/018729 A1 se refiere al uso de una grasa biodegradable no tóxica compuesta de aceite de glicerina, uno o varios estearatos, uno o varios ésteres de cadena larga, bentonita y harina para lubricar mecanismos que están expuestos a altas cargas, tales como carriles curvados en ferrocarriles y bridas en coches y locomotoras, además de otras diferentes aplicaciones donde se requieren
15 lubricantes biodegradables.

Por tanto, es un hecho constatable la necesidad de desarrollar lubricantes amigables con el medio ambiente (biolubricantes) a partir de aceites vegetales y sus derivados de última generación. Entendiendo por biolubricante como aceites y grasas lubricantes que no son tóxicos para la vida animal ni para la vida acuática y que pueden
20 degradarse mediante la acción de microorganismos en un periodo de tiempo relativamente breve.

Explicación de la invención

La presente invención soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica puesto que tiene por objeto desarrollar nuevas formulaciones de grasas lubricantes
25 biodegradables, a partir de oleínas residuales del proceso de refinado de aceites vegetales e hidróxidos metálicos que inducen el espesamiento por saponificación de los ácidos grasos libres.

Así pues en un primer aspecto, la presente invención se refiere a una grasa lubricante biodegradable (grasa de la presente invención) caracterizada por que comprende:

- 30
- oleínas residuales
 - un hidróxido metálico
 - un agente antioxidante

En una realización más en particular, la oleína residual de la grasa de la presente invención, es resultante del proceso de refinado de aceites de girasol, girasol alto oleico, orujo de oliva, soja, colza o mezclas de los mismos.

5 En otra realización más en particular, la grasa de la presente invención está caracterizada por que el agente espesante se forma por reacción de una oleína residual con un hidróxido metálico.

En otra realización más en particular, el hidróxido metálico de la grasas es seleccionado de entre el hidróxido de calcio, magnesio, litio, aluminio, bario, titanio, sodio, estroncio o mezcla de los mismos.

10 En otra realización más en particular, el agente antioxidante es biodegradable o de origen natural y se encuentra en un porcentaje comprendido entre 0,1-1 % en peso del total.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de las grasas biodegradables de la presente invención, que comprende las siguientes etapas:

a) adición de un hidróxido metálico disuelto en agua a una oleína residual para obtener un jabón metálico,

b) enfriar el jabón metálico derivado de la oleína obtenido en a) y adición de aditivos.

15 En una realización más en particular la temperatura de la etapa a) está comprendida entre 80-90°C.

En otra realización más en particular, entre la etapa a) y la etapa b) comprende al menos una etapa que consiste en alcanzar la temperatura de fusión del jabón metálico obtenido en a) y adicionar un lote de oleínas residuales en porcentajes comprendidos entre 10-15% (p/p) del total.

25 En otra realización más en particular el hidróxido metálico se añade en un porcentaje comprendido entre 3-9% (p/p).

En otra realización más en particular, las oleínas residuales de la etapa a) se añaden en un porcentaje comprendido entre 55-70% (p/p) del total.

30 En otro aspecto, la presente invención se refiere a una composición que comprende la grasa biodegradable de la presente invención.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de las grasas biodegradables de la presente invención.

En una realización en particular, las grasas biodegradables de la presente invención se usan como lubricantes.

Descripción de las figuras.

5 La figura 1 muestra los espectros mecánicos (módulos de almacenamiento, G' , y pérdidas, G'' , medidos dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal) para las grasas correspondientes a los ejemplos 1-4, en función del tipo de oleína residual empleada y cantidad de hidróxido de litio añadido.

10 La figura 2 muestra los espectros mecánicos (módulos de almacenamiento, G' , y pérdidas, G'' , medidos dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal) para las grasas correspondientes a los ejemplos 5-8, en función del tipo de oleína residual empleada y cantidad de hidróxido de litio añadido.

La figura 3 muestra la evolución de la viscosidad aparente (no newtoniana) con la velocidad de cizalla para las grasas correspondientes a los ejemplos 1-4, en función del tipo de oleína residual empleada y cantidad de hidróxido de litio añadido.

15 La figura 4, muestra lo mismo que la figura 3 para los ejemplos 5-8.

La figura 5, muestra las microfotografías de la estructura de dos grasas seleccionadas, preparadas con oleínas de girasol alto oleico (A) y de orujo de oliva (B), obtenidas con un microscopio de fuerza atómica.

Descripción detalla de la invención.

20 La fabricación de las grasas lubricantes se llevó a cabo en un reactor tanque agitado encamisado bajo agitación constante, añadiendo, inicialmente, un porcentaje del total de oleína residual empleada como aceite base (primer lote). Se calentó hasta 80-90°C y se añadió, a dicha temperatura, la cantidad correspondiente de hidróxido de litio disuelto en agua, dosificándolo durante un tiempo de 20 minutos para provocar la
25 reacción de saponificación. Se realizaron medidas de pH para controlar la neutralización de los ácidos grasos libres. Una vez completada la reacción de saponificación, la mezcla se calentó hasta alcanzar la temperatura máxima de procesado, cercana a la temperatura de fusión del jabón metálico formado. En esta etapa de calentamiento, se añadió un segundo lote de oleína. Se mantuvo la mezcla a
30 la temperatura máxima durante una hora y se adicionó un tercer lote de oleína, para ayudar el enfriamiento posterior de la mezcla. Posteriormente, se añadió un cuarto lote de aceite durante el enfriamiento. Finalmente, la mezcla resultante junto con los aditivos antioxidantes, o de otro tipo, que puedan adicionarse, se homogeneizó en un dispositivo rotor-estator, tipo molino coloidal.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, ésta se refiere al uso de las formulaciones propuestas como grasas lubricantes. Dichas formulaciones pueden emplearse para aplicaciones generales en rodamientos, pivotes de mangueta en automóviles, rodamientos y engranajes para sellados, cojinetes, elevadores, cadenas, cintas transportadoras, acoplamientos, bisagras, etc. Además presentan buena resistencia al agua y buena capacidad de adherencia a superficies, temperaturas de trabajo inferiores a 150°C y son fáciles de manejar a bajas temperaturas. Dependiendo de la concentración de hidróxido metálico, se obtienen grasas lubricantes con diferente consistencia y comportamiento reológico.

10 Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

La invención puede llevarse a la práctica de diversas maneras y en los ejemplos no limitativos que siguen se describen específicamente varias realizaciones.

Ejemplo 1

En un tanque agitado bajo agitación de 60 rpm (geometría de agitación tipo cinta helicoidal), se introdujo el 55% del total de oleína de girasol alto oleico a emplear, a una temperatura de 80°C. A esta temperatura se añadió un 5% de hidróxido de litio, respecto de la formulación final, disuelto en agua. Una vez completada la reacción, la mezcla se calentó hasta alcanzar una temperatura máxima de procesado de 180°C. En esta etapa de calentamiento, se añadió un segundo lote de oleína (15% del total) a la temperatura de 120°C. Después se mantuvo la mezcla a la temperatura máxima durante una hora y se añadió un tercer lote de oleína (15% del total). Posteriormente, se adicionó un cuarto lote (15% del total), a 120°C, durante el enfriamiento. Finalmente, se añadió un 0,5% de propil galato, como antioxidante biodegradable, y se homogeneizó la mezcla en un homogeneizador rotor-estator durante 15 minutos a 8800 rpm.

Ejemplo 2.

30 En un tanque agitado bajo agitación de 60 rpm (geometría de agitación tipo cinta helicoidal), se introdujo el 70% del total de oleína de girasol alto oleico a emplear, a una temperatura de 80°C. A esta temperatura, se añadió un 7% de hidróxido de litio, respecto de la formulación final, disuelto en agua. Una vez completada la reacción, la mezcla se calentó hasta alcanzar una temperatura máxima de procesado de 180°C.

35 En esta etapa de calentamiento, se añadió un segundo lote de oleína (10% del total) a

la temperatura de 120°C. Después, se mantuvo la mezcla a la temperatura máxima durante una hora y se añadió un tercer lote de oleína (10% del total). Posteriormente, se adicionó un cuarto lote (10% del total), a 120°C, durante el enfriamiento. Finalmente, se añadió un 0,5% de propil galato, como antioxidante biodegradable, y se
5 homogeneizó la mezcla en un homogeneizador rotor-estator durante 15 minutos a 8800 rpm.

Ejemplo 3.

Se preparó, según el protocolo de procesado descrito en el ejemplo 2, una mezcla constituida por oleína de girasol alto oleico, 4% de hidróxido de litio, disuelto en agua,
10 y 0,5% de propil galato.

Ejemplo 4.

Se preparó, según el protocolo de procesado descrito en el ejemplo 2, una mezcla constituida por oleína de girasol alto oleico, 3,5% de hidróxido de litio, disuelto en agua, y 0,5% de propil galato.

15 Ejemplo 5.

Se preparó, según el protocolo de procesado descrito en el ejemplo 1, una mezcla constituida por oleína de orujo de oliva, 4% de hidróxido de litio, disuelto en agua, y 0,5% de propil galato.

Ejemplo 6.

20 Se preparó, según el protocolo de procesado descrito en el ejemplo 2, una mezcla constituida por oleína de orujo de oliva, 5% de hidróxido de litio, disuelto en agua, y 0,5% de propil galato.

Ejemplo 7.

25 Se preparó, según el protocolo de procesado descrito en el ejemplo 2, una mezcla constituida por oleína de orujo de oliva, 7% de hidróxido de litio, disuelto en agua, y 0,5% de propil galato.

Ejemplo 8.

30 Se preparó, según el protocolo de procesado descrito en el ejemplo 2, una mezcla constituida por oleína de orujo de oliva, 3,5% de hidróxido de litio, disuelto en agua, y 0,5% de propil galato.

ES 2 525 892 A1

En todos los ejemplos citados, después del proceso de homogenización y estabilización de 24 horas de la formulación, se obtuvo una mezcla homogénea estable en el tiempo, sin separación alguna de aceite y con un color marrón/pardo característico de grasas lubricantes de litio.

- 5 La Tabla 1 muestra las cantidades y proporciones de cada ingrediente, correspondientes a los ejemplos 1-8, para la preparación de 5 kg de grasa.

Ejemplos	Base lubricante (g)	LiOH (g)	Propil galato (g)
1	4725 g de oleína girasol alto oleico	250	25
2	4625 g de oleína girasol alto oleico	350	25
3	4775 g de oleína girasol alto oleico	200	25
4	4825 g de oleína girasol alto oleico	175	25
5	4775 g oleína de orujo de oliva	200	25
6	4725 g oleína de orujo de oliva	250	25
7	4625 g oleína de orujo de oliva	350	25
8	4825 g oleína de orujo de oliva	175	25

Tabla 1

En la Tabla 2, se muestran los valores de penetración y grado NLGI (según normas ASTM D1403 y D217, respectivamente) de las grasas correspondientes a los ejemplos 1-8. El grado NLGI proporciona una medida de la consistencia de la grasa lubricante. Como puede verse, pueden obtenerse diferente consistencia dependiendo de la concentración de hidróxido de litio añadido y del tipo de oleína empleada.

10

Ejemplos	Penetración (dmm)	Grado NLGI (dmm)	Ejemplos	Penetración (dmm)	Grado NLGI (dmm)
1	204	4	5	189	4
2	129	5	6	140	5
3	242	3	7	88	6
4	339	1	8	388	0

Tabla 2

REIVINDICACIONES

1. Grasa lubricante biodegradable caracterizada por que comprende:
 - oleína residual
 - un hidróxido metálico
- 5 - un agente antioxidante
2. Grasa lubricante biodegradable según la reivindicación 1, caracterizada por que la oleína residual es resultante del proceso de refinado de aceites de girasol, girasol alto oleico, orujo de oliva, soja, colza o mezclas de los mismos.
3. Grasa lubricante biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1-2,
10 caracterizada por que comprende oleínas residuales como base lubricante y un agente espesante que se forma por reacción de la oleína residual con el hidróxido metálico.
4. Grasa lubricante biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por el hidróxido metálico es seleccionado de entre el hidróxido de calcio, magnesio, litio, aluminio, bario, titanio, sodio, estroncio o mezcla de los mismos.
- 15 5. Grasa lubricante biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el agente antioxidante es biodegradable o de origen natural y se encuentra en un porcentaje comprendido entre 0,1-1 % en peso del total.
6. Procedimiento para la obtención de grasas biodegradables según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
20 a) adición de un hidróxido metálico disuelto en agua a una oleína residual para obtener un jabón metálico,
b) enfriar el jabón metálico derivado de la oleína obtenido en a) y adición de aditivos.
7. Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado por que la temperatura de la etapa a) está comprendida entre 80-90°C.
- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que entre la etapa a) y la etapa b) comprende al menos una etapa que consiste en alcanzar la temperatura de fusión del jabón metálico obtenido en a) y adicionar un lote de oleínas residuales en porcentajes comprendidos entre 10-15% (p/p) del total.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6-8, caracterizado por que
30 el hidróxido metálico se añade en un porcentaje comprendido entre 3-9% (p/p).

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6-9, caracterizado por que las oleínas residuales de la etapa a) se añaden en un porcentaje comprendido entre 55-70% (p/p) del total.

5 11. Composición que comprende una grasa biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1-5

12. Uso de las grasas biodegradables definidas según cualquiera de las reivindicaciones 1-5.

FIG.1

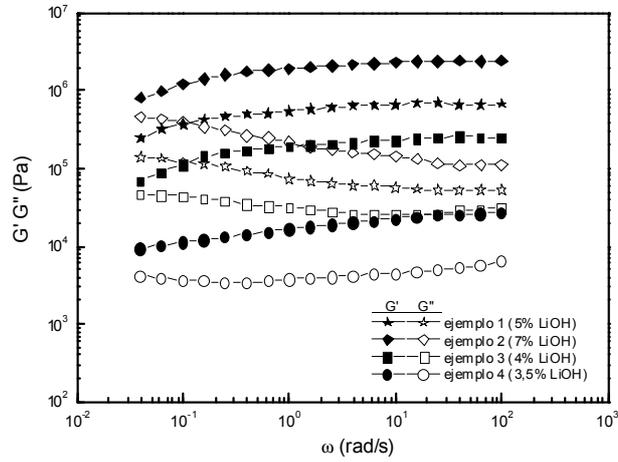


FIG.2

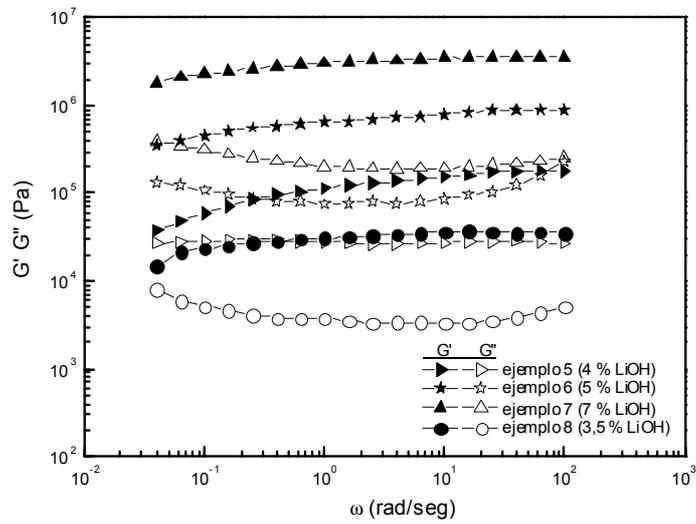


FIG.3

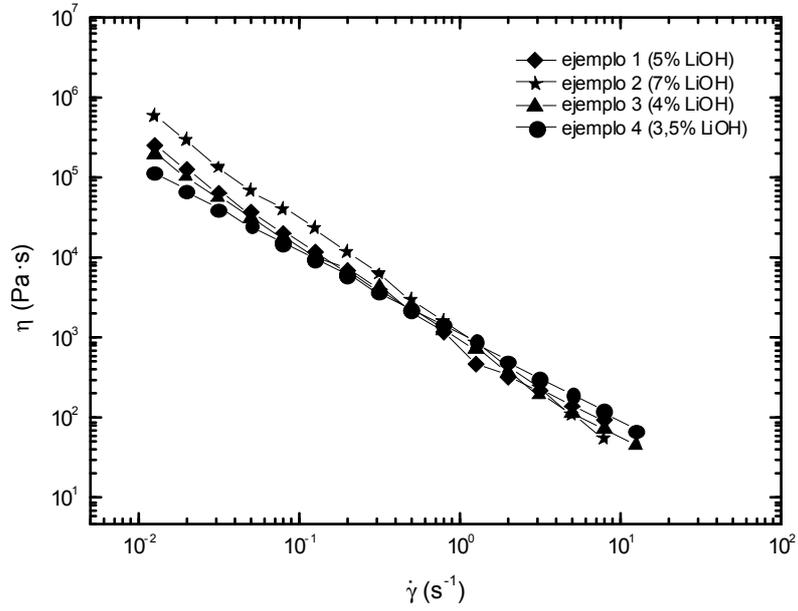


FIG. 4

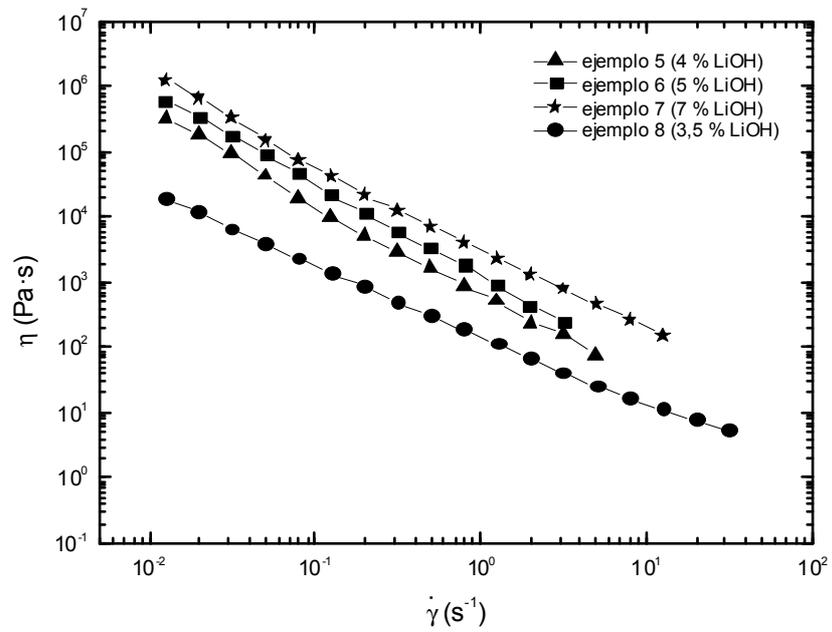
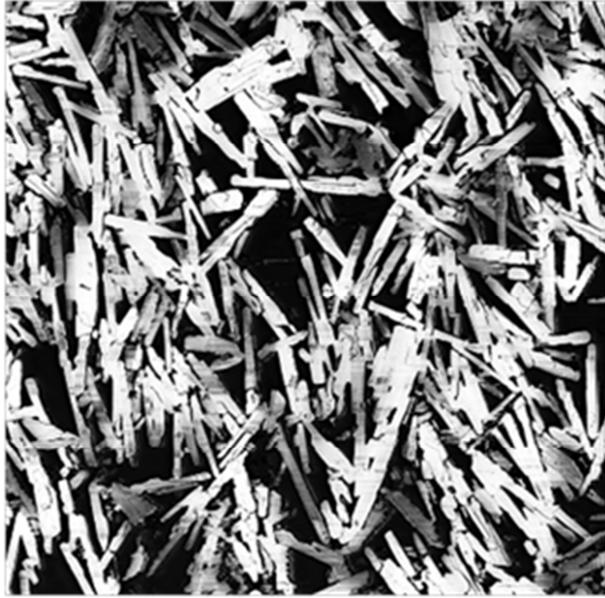


FIG.5

A



B





- ②¹ N.º solicitud: 201330956
 ②² Fecha de presentación de la solicitud: 25.06.2013
 ③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: **C10M101/04** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 1533360 A1 (MALAYSIAN PALM OIL BOARD) 25.05.2005, todo el documento.	1-12
A	EP 2210932 A1 (HITACHI CONSTRUCTION MACHINERY) 28.07.2010, todo el documento.	1-12
A	WO 9743361 A1 (RENEWABLE LUBRICANTS INC) 20.11.1997, todo el documento.	1-5,11,12
A	GB 2016516 A (KARLSHAMNS OLJEFABRIKER AB) 26.09.1979, todo el documento.	1-12
A	CHEENKACHORN K et al. Development of engine oil using palm oil as a base stock for four-stroke engines. ENERGY, 20100601 PERGAMON PRESS, OXFORD, GB 01.06.2010 VOL: 35 No: 6 Págs: 2552-2556 ISSN 0360-5442 Nitu Puica; Andrei Horia; Chicco Gianfranco; Fischer Daniel.	1-5,11,12

Categoría de los documentos citados

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

<p>Fecha de realización del informe 23.10.2014</p>	<p>Examinador A. Maquedano Herrero</p>	<p>Página 1/4</p>
---	---	------------------------------

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

C10M

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, CA.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.10.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SI
	Reivindicaciones	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	EP 1533360 A1 (MALAYSIAN PALM OIL BOARD)	25.05.2005
D02	EP 2210932 A1 (HITACHI CONSTRUCTION MACHINERY)	28.07.2010
D03	WO 9743361 A1 (RENEWABLE LUBRICANTS INC)	20.11.1997
D04	GB 2016516 A (KARLSHAMNS OLJEFABRIKER AB)	26.09.1979
D05	CHEENKACHORN K et al. Development of engine oil using palm oil as a base stock for four-stroke engines. ENERGY, 20100601 PERGAMON PRESS, OXFORD, GB 01.06.2010 VOL: 35 No: 6 Págs: 2552-2556 ISSN 0360-5442 Nitu Puica; Andrei Horia; Chicco Gianfranco; Fischer Daniel.	01.06.2010

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 reivindica una grasa lubricante biodegradable que comprende una oleína residual, un hidróxido metálico (preferentemente de litio) y un agente antioxidante. La oleína procede de los procesos de refinado de aceites vegetales. La solicitud reivindica, asimismo, el procedimiento de obtención de dicha composición, que comprende las etapas de:

- Adición del hidróxido metálico a la oleína para formar un jabón metálico.
- Enfriamiento del jabón y adición de aditivos.

Se reivindica, además, el uso de las grasas lubricantes de la invención.

D01-D05 representan el estado de la técnica anterior.

D01 se refiere a una composición lubricante biodegradable a base de derivados oleosos de aceite de palma, entre ellos oleína.

D02 describe una composición lubricante biodegradable de naturaleza oleosa que contiene un compuesto de litio.

D03 hace referencia a una composición biodegradable a base de triglicéridos procedentes de un aceite vegetal.

D04 reivindica una composición lubricante biodegradable que contiene una fase oleosa que puede contener oleínas.

D05 estudia una composición lubricante biodegradable para motores de cuatro tiempos. Esta composición contiene oleína de aceite de palma.

Tanto D01, como D02 y D04 describen sendos procedimientos de obtención de los compuestos reivindicados.

No se ha encontrado un compuesto lubricante biodegradable que contenga los componentes de la solicitud. Tampoco se ha encontrado un procedimiento como el que se reivindica en la solicitud. Por otro lado, se considera que no sería obvio para un experto en la materia llegar a la composición reivindicada en la solicitud o al procedimiento para obtenerla a partir de lo revelado en D01-D05.

Por todo ello, se considera que las reivindicaciones 1-12 de la solicitud cumplen los requisitos de novedad en el sentido del artículo 6.1 de la Ley 11/1986 y de actividad inventiva en el sentido del artículo 8.1 de la Ley 11/1986.