



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 61 170 A1** 2005.01.05

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 61 170.3**

(22) Anmeldetag: **22.12.2003**

(43) Offenlegungstag: **05.01.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C11D 3/39**
C11D 3/395, C11D 17/08

(66) Innere Priorität:

103 27 127.9 13.06.2003

(71) Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Gesthuysen, von Rohr & Eggert,
45128 Essen**

(72) Erfinder:

**Schmiedel, Peter, Dr., 40599 Düsseldorf, DE;
Buzzacchi, Matteo, Dr., Flero, Brescia, IT; Kaiser,
Heribert, 40219 Düsseldorf, DE; Rybinski,
Wolfgang von, Dr., 40593 Düsseldorf, DE; Orlich,
Bernhard, Dr., 40477 Düsseldorf, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Lagerstables Polyelektrolytkapselsystem auf Basis von Peroxycarbonsäuren**

(57) Zusammenfassung: Beschrieben sind ein Verfahren zur Herstellung eines mit organischen Peroxycarbonsäuren, insbesondere Imidoperoxycarbonsäuren (z. B. 6-Phthalimidoperoxycapronsäure), beladenen mehrschichtigen Kapselsystems sowie die Verwendung des auf diese Weise hergestellten Kapselsystems in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln, Zahnpflegemitteln, Haarfärbemitteln und Entfärbungs- bzw. Bleichmitteln für technische Anwendungen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mit mindestens einer organischen Peroxycarbonsäure beladenen mehrschichtigen Kapselsystems sowie das auf diese Weise hergestellte Kapselsystem selbst. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieses Kapselsystems als Bleichmittel bzw. Bleichmittelkomponente, insbesondere für seinen Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln, Zahnpflegemitteln, Haarfärbemitteln und Entfärbungs- bzw. Bleichmittelzusammensetzungen für technische Anwendungen sowie die dieses Kapselsystem enthaltenen Produkte selbst, d. h. Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere flüssige Wasch- und Reinigungsmittel, Zahnpflegemittel, Haarfärbemittel und Entfärbungs- bzw. Bleichmittelzusammensetzungen für technische Anwendungen, welche das erfindungsgemäße Kapselsystem enthalten.

[0002] Bei flüssigen, insbesondere wasserhaltigen Wasch- und Reinigungsmitteln, die sich aufgrund ihrer positiven Produkteigenschaften, wie einer besseren und schnelleren Löslichkeit und Anwendbarkeit, einer zunehmenden Beliebtheit erfreuen, ist die Einformulierung bzw. Inkorporierung von Bleich(mittel)komponenten aus zahlreichen Gründen problematisch. So verlieren eingesetzte Bleichmittel beispielsweise aufgrund von Zersetzungs- bzw. Hydrolysereaktionen und Inkompatibilitäten gegenüber anderen Bestandteilen der Waschmittelformulierung, wie z.B. Enzymen oder Tensiden, häufig schon bei der Lagerung ihre Aktivität. Als nachteilige Folge verliert die Waschmittelformulierung hierdurch deutlich an Waschleistung, insbesondere Bleichvermögen, so daß insbesondere bleichbare Verschmutzungen nicht mehr zufriedenstellend entfernt werden können.

[0003] Die üblicherweise für feste Waschmittelformulierungen verwendeten Bleichmittelkomponenten, wie beispielsweise Perborate oder Percarbonate, sind äußerst feuchtigkeitsempfindlich, so daß in einem flüssigen und insbesondere wasserhaltigen Wasch- und Reinigungsmittel aufgrund des Verlustes von Aktivsauerstoff häufig innerhalb weniger Tage ein deutlicher Rückgang ihrer Bleichwirkung zu beobachten ist. Daher können derartige Wirkstoffe zum Zeitpunkt ihrer Anwendung, insbesondere in der Waschflotte, häufig ihre Bleichwirkung bereits verloren haben und somit unwirksam sein.

[0004] Demgegenüber sind Peroxycarbonsäuren, insbesondere Imidoperoxycarbonsäuren, deren wichtigster Vertreter Phthalimidocaprönsäure (PAP) ist, effizienter und weniger hydrolyseempfindlich und im Stand der Technik als Bleichmittel für Wasch- und Reinigungsmittel bekannt. Jedoch ist ihre Lagerstabilität bei weitem nicht ausreichend, um eine langfristige Einsetzbarkeit des entsprechenden Wasch- oder Reinigungsmittels ohne einhergehenden Aktivitätsverlust zu gewährleisten. Besonders problematisch ist daher der Einsatz von Peroxycarbonsäuren, insbesondere Imidoperoxycarbonsäuren, in flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln.

[0005] Aufgrund der Nachteile, die sich in bezug auf eine Veränderung der Wasch- oder Reinigungsmittelformulierung infolge des Abbaus von Imidoperoxycarbonsäuren, insbesondere PAP, ergeben, wurde im Stand der Technik versucht, die Imidoperoxycarbonsäuren (z.B. PAP) wirkungsvoll zu verkapseln, so daß die Imidoperoxycarbonsäure mit ihrer Umgebung, insbesondere den übrigen Komponenten der Wasch- bzw. Reinigungsmittelformulierung, nicht in direkten Kontakt geraten kann bzw. der Kontakt der Imidoperoxycarbonsäuren mit ihrer Umgebung reduziert wird.

Stand der Technik

[0006] So werden im Stand der Technik häufig Wachse als Schutzhülle für empfindliche Waschmittelzusatzstoffe, wie beispielsweise Peroxycarbonsäuren, verwendet. In diesem Zusammenhang beschreibt die EP 0 510 761 B1 bzw. die zu derselben Patentfamilie gehörende US-A-5 230 822 ein allgemeines Verfahren zur Verkapselung von Waschmittelzusatzstoffen beliebiger Art, wie z.B. Enzymen, Bleichmitteln, unter anderem auch PAP, Bleichmittelvorläufern und Bleichkatalysatoren. Die dort beschriebene Verwendung eines Wachses, dessen Schmelzpunkt zwischen 40°C und 50°C liegt, führt dazu, daß die Wirksubstanzen in der Waschflotte erst bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des verwendeten Wachses freigesetzt werden, was vor dem Hintergrund der Entwicklung leistungsfähiger Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen und der Einsparung von Energiekosten nachteilig ist, da auch bei etwa 30°C gewaschen werden soll. Weiterhin weist die Verwendung eines Wachses mit einem hohen Schmelzpunkt den Nachteil auf, daß es insbesondere bei niedrigen Temperaturen Rückstände auf der Wäsche verursacht, da es bei diesen Temperaturen nicht vollständig emulgiert wird.

[0007] Darüber hinaus wurde im Stand der Technik versucht, andere Methoden zur Stabilisierung von Peroxycarbonsäuren zu entwickeln: So beschreibt die US-A-6 080 715 Granulatzusammensetzungen auf Basis von Phthalimidoperoxycaprönsäure. Die dort beschriebenen Granulate umfassen Phthalimidoperoxycaprönsäure

(PAP), N-Oxidverbindungen von tertiären Aminen und Carbonsäuren mit einem pK_a -Wert kleiner als 3,5. Die dort beschriebenen Granulate liegen nicht in Form von Kapselsystemen aus einem Kern und einer Hülle, sondern lediglich in Form einer Mischung der jeweiligen Komponenten vor. Hieraus folgt, daß die Peroxycarbonsäure insbesondere im Bereich der Oberfläche der Granulate in direktem Kontakt mit der Umgebung stehen kann, was hinsichtlich ihrer Stabilität nachteilig ist. Weiterhin sind diese Granulate nicht für einen Einsatz in wäßrigen Dispersionen, insbesondere flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln, vorgesehen. Vielmehr ist in diesem Dokument lediglich der Einsatz der Granulate in pulverförmigen Wasch- und Reinigungsformulierungen vorgesehen.

[0008] Die WO 97/39097 A1 beschreibt Bleichmittelgranulate, welche als innige Mischung von Peroxycarbonsäure, beispielsweise PAP, und Tensid, beispielsweise einem Aminoxid, vorliegt. Die dort beschriebenen Granulate weisen ebenfalls keine Kapselstruktur aus einem Kern und einer Kapselhülle auf. Die Granulate sind dabei vorrangig in bezug auf eine Verringerung von durch das Bleichmittel hervorgerufenen Beschädigungen der Textilfarbstoffe optimiert.

[0009] In der US-A-4 126 573 sind Bleichpartikel beschrieben, deren Kern Peroxycarbonsäuren enthält und deren nur einschichtige Hülle wasserlösliche Tenside, beispielsweise organische anionische Sulfat- oder Aminoxidverbindungen, umfaßt.

[0010] Weiterhin beschreibt die WO 94/15010 A1 die Beschichtung bzw. Verkapselung eines Wirkstoffs mit wasserlöslichen sauren Polymeren, beispielsweise Polyacrylsäure, wobei das Kapselsystem eine nur einschichtige Hülle umfaßt und als Wirkstoff ein Bleichaktivator vorgesehen ist.

[0011] In der WO 01/51196 A1 wird die Verkapselung von ungeladenen bzw. hydrophoben Substanzen mit mindestens einer Polyelektrolytschicht beschrieben. Bei den dort angeführten Substanzen bzw. Wirkstoffen handelt es sich beispielsweise um Vitamine, Hormone, Wachstumsfaktoren, Pestizide und Antibiotika. Der nichtgeladene bzw. hydrophobe Wirkstoff muß dabei zunächst mit einer amphiphilen Substanz beschichtet werden, und das Aufbringen der jeweiligen Polyelektrolytkapselhülle erfolgt über Adsorptionsprozesse aus einer Lösung heraus. Dabei liegen die Dicken der erhaltenen Schichten nur im molekularen Bereich, so daß die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Schichten über ihre gesamte Dicke im wesentlichen über interionische Wechselwirkungen, die zur Ausbildung von Komplexen führt, erfolgt. Zwischen dem Aufbringen der einzelnen Schichten muß dabei zunächst das nichtadsorbierte Material entfernt werden. Dieser Prozeß ist aufwendig und großtechnisch wenig praktikabel. Aufgrund der nur geringen Hüllschichtdicken eignen sich diese Systeme nicht zur effizienten Stabilisierung von Peroxycarbonsäuren in wäßrigen Formulierungen mit gezielter Freisetzung in der Waschflotte.

[0012] Weiterhin beschreibt die WO 02/17888 A2 eine allgemeine Lehre zur Herstellung von Kapseln, welche eine Hüllschicht aus entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten aufweist, wobei die Kapseln mittels eines "Layer-by-Layer"(LbL-)Verfahrens hergestellt werden. Die zu verkapselnde Substanz kann dabei beispielsweise Fluorescein sein. Weiterhin wird dort ein allgemeines Verfahren zur Beeinflussung der Permeabilität der dort beschriebenen Kapseln, insbesondere über Modifikationen des pH-Wertes oder durch Einfluß von Licht, beschrieben. Wie bei dem zuvor beschriebenen Stand der Technik, so handelt es sich auch hierbei um Hüllschichten mit einer Dicke nur im molekularen Bereich, die über Adsorption aus einer Lösung – mit den damit verbundenen verfahrenstechnischen Nachteilen – aufgetragen werden. Aufgrund der nur geringen Hüllschichtdicken eignen sich diese Systeme ebenfalls nicht zur effizienten Stabilisierung von Peroxycarbonsäuren in wäßrigen Formulierungen mit gezielter Freisetzung in der Waschflotte.

[0013] Auch die WO 02/31092 A2 beschreibt ein Beschichtungs- bzw. Verkapselungsverfahren auf Basis der "Layer-by-Layer"-Technik, wobei hierbei nur flüssige Substanzen, beispielsweise Parfümöle, verkapselt werden.

[0014] Schließlich beschreibt die WO 99/47252 A2 allgemein die Herstellung von Nano- und Mikrokapseln durch schichtweise Polyelektrolyt-Selbstassemblierung. Auch hierbei handelt es sich um Kapseln, die eine nur geringe Wandstärke aufweisen, wobei die Hüllen in der Weise hergestellt werden, daß zu einer Dispersion von zu verkapselnden Templatpartikeln die entsprechenden Polyelektrolytmoleküle gegeben werden. Dabei ist zwischen dem Aufbringen der einzelnen Hüllen auch hier ein aufwendiges Entfernen der überschüssigen Polyelektrolytmoleküle erforderlich. Die Verkapselung von Peroxycarbonsäuren, einhergehend mit speziell hierfür erforderlichen Maßnahmen, ist in diesem Dokument nicht offenbart.

Aufgabenstellung

[0015] Vor diesem Hintergrund besteht somit eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, eine Einlagerung oder Verkapselung bzw. Beschichtung von Peroxycarbonsäuren, insbesondere Imidoperoxycarbonsäuren, wie Phthalimidoperoxycapronsäure (PAP), mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Eigenschaften sowie ein entsprechendes Herstellungsverfahren bereitzustellen.

[0016] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Peroxycarbonsäuren, insbesondere Imidoperoxycarbonsäuren, wie Phthalimidoperoxycapronsäure (PAP), in lagerstabiler Form bereitzustellen. Dabei soll eine Konfektionierungsform von Peroxycarbonsäuren entwickelt werden, die ein Auf- oder Anlösen der Peroxycarbonsäuren zumindest im wesentlichen verhindert oder verringert und vorzugsweise deren festen bzw. kristallinen Zustand auch in Gegenwart von Tensiden oder in einer sonstigen Umgebung, die ein Lösungsvermögen für Peroxycarbonsäuren besitzt, insbesondere in Wasch- oder Reinigungsmittelformulierungen, erhält, wobei insbesondere ein Kontakt der Peroxycarbonsäuren mit der Umgebung zumindest im wesentlichen verhindert bzw. zumindest verringert werden soll.

[0017] Noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Kapselsystems, das mit Peroxycarbonsäuren in fester Form beladen ist und zu einer guten Stabilisierung der Peroxycarbonsäuren und damit zu einer verbesserten Lagerstabilität führt. Insbesondere soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Kapselsystem bereitgestellt werden, das insbesondere während des Waschvorganges weitgehend rückstandslos aufgelöst und/oder solubilisiert bzw. dispergiert wird, so daß die Freisetzung der Peroxycarbonsäuren nicht behindert wird und gleichzeitig Rückstände auf der Wäsche vermieden werden. Insbesondere soll ein solches Verfahren es ermöglichen, ein mit mindestens einer Peroxycarbonsäure als Wirksubstanz beladenes Kapselsystem herzustellen, welches die zuvor geschilderten Nachteile des Standes der Technik zumindest weitgehend vermeidet.

[0018] Die Anmelderin hat nun überraschenderweise herausgefunden, daß organische Peroxycarbonsäuren, wie Imidoperoxycarbonsäuren (z.B. PAP), durch ein mehrschichtiges Kapselsystem, dessen Schichten bzw. Hüllschichten Polyelektrolyte bzw. ionische Tenside umfassen oder hieraus bestehen, in hohem Maße stabilisiert werden können.

[0019] Gegenstand der vorliegenden Erfindung gemäß einem ersten Aspekt ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines mit mindestens einer organischen Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, beladenen mehrschichtigen Kapselsystems, bei dem auf eine in Form fester Teilchen vorliegende organische Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, aufeinanderfolgend mindestens zwei voneinander verschiedene Hüllschichten auf Basis eines Polyelektrolyten bzw. ionischen Tensids aufgebracht werden, so daß ein Kapselsystem resultiert, welches mindestens eine organische Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, in einer mehrschichtigen Kapselhülle aus mindestens zwei Hüllschichten umfaßt.

[0020] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die zu verkapselnde Peroxycarbonsäure in eine Kapselhülle, welche mindestens zwei Hüllschichten umfaßt, eingelagert bzw. von ihr umhüllt, so daß die Peroxycarbonsäure den Kern des erfindungsgemäßen Kapselsystems bildet; es liegt somit erfindungsgemäß ein Kapselsystem mit einer Kern/Hülle-Struktur vor. Das erfindungsgemäße Kapselsystem kann auch mehrere Kapselkerne umfassen, insbesondere wenn sich bei der Herstellung, beispielsweise in einer Wirbelschichtapparatur, Agglomerate aus Peroxycarbonsäureteilchen bilden. Auch können sich insbesondere nach Aufbringen der jeweiligen Hüllschichten bzw. der Kapselhülle Agglomerate bilden. Auf diese Weise kann sozusagen eine Matrix entstehen, in welche mehrere Kapselkerne eingebettet bzw. eingelagert sind.

[0021] Dabei sind die Hüllschichten bzw. Schichten der Kapselhülle von unterschiedlicher Natur und derart ausgebildet, daß insbesondere eine erste Schicht (Hüllschicht) die Peroxycarbonsäure zumindest im wesentlichen vollständig umhüllt bzw. beschichtet und die zweite sowie gegebenenfalls dritte, vierte etc. Hüllschicht bzw. Umhüllung in direktem Kontakt zu der jeweils benachbarten Umhüllung bzw. Hüllschicht steht. Dabei ist es erfindungsgemäß besonders bevorzugt, daß mindestens die erste bzw. innerste Hüllschicht (Umhüllung) zumindest im wesentlichen inert gegenüber der Peroxycarbonsäure ist, d. h. im wesentlichen nicht zu unerwünschten chemischen Reaktionen, wie insbesondere Abbau-, Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen und/oder Hydrolysereaktionen, mit der Peroxycarbonsäure führt.

[0022] Die weiteren Komponenten bzw. Hüllschichten, welche in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Kapselsystems verwendet werden, sollten vorzugsweise gleichermaßen derart ausgewählt sein, daß sie zumindest im wesentlichen kompatibel in bezug auf die zu verkapselnde Peroxy-

carbonsäure sind, d. h. es sollten keine unerwünschten chemischen Reaktionen, wie insbesondere Abbau-, Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen und/oder Hydrolysereaktionen, zwischen diesen Komponenten und der Peroxycarbonsäure und keine durch die weiteren Komponenten induzierten Reaktionen der Peroxycarbonsäure auftreten, welche zu ihrem Abbau, insbesondere Aktivitätsverlust, führen.

[0023] Die jeweiligen Hüllschichten sind dabei auf Basis von Polyelektrolyten und/oder ionischen Tensiden ausgestaltet, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Begriff "auf Basis von Polyelektrolyten bzw. ionischen Tensiden" so zu verstehen ist, daß neben den Polyelektrolyten bzw. ionischen Tensiden auch noch weitere Materialien, insbesondere wie nachfolgend angeführt, zur Ausbildung der einzelnen Hüllschichten verwendet werden können.

[0024] Die Polyelektrolyte und/oder ionischen Tenside der jeweils unmittelbar aneinandergrenzenden Hüllschichten sind erfindungsgemäß bevorzugt entgegengesetzt geladen, wobei bei mehr als zwei Schichten, z.B. drei, vier, fünf etc. Schichten, die erste, dritte, fünfte etc. Schicht jeweils gleichgeladen oder vom gleichen ionischen Charakter, d. h. anionisch oder kationisch, sind und die zweite, vierte, sechste etc. Schicht jeweils gleichgeladen, aber entgegengesetzt zu der ersten, dritten, fünften etc. Schicht geladen sind. Somit resultiert erfindungsgemäß ein Kapselsystem mit mehrschichtiger Kapselhülle, wobei die jeweils unmittelbar benachbarten bzw. unmittelbar aufeinanderfolgenden bzw. unmittelbar aneinandergrenzenden Schichten (Umhüllungen bzw. Hüllschichten) entgegengesetzt geladen sind, d.h. sozusagen "gegenionisch" ausgebildet sind.

[0025] Im Rahmen der Beschreibung zu der vorliegenden Erfindung sind die Begriffe "Polyelektrolyt" bzw. "Polyion" im wesentlichen synonym zu verstehen. Hierunter kann insbesondere ein Polymer mit einer großen Zahl ionisch dissoziierbarer bzw. dissoziierter Gruppen, die z.B. integraler Bestandteil der Hauptkette des Polymers sein können oder aber an diese über Seitenketten angehängt sein können, verstanden werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung weisen die verwendeten Polyelektrolyte bzw. Polyionen vorzugsweise eine bestimmte, resultierende elektrische Nettoladung auf, so daß sie insbesondere als Polyanionen, d.h. mit einer negativen Nettoladung versehen, oder als Polykationen, d.h. mit einer positiven Nettoladung versehen, vorliegen. Unter dem Begriff "Nettoladung" ist erfindungsgemäß zu verstehen, daß der Polyelektrolyt bzw. das Polyion überwiegend positiv bzw. überwiegend negativ geladene, dissoziierte Gruppen aufweist; dieser Begriff bezeichnet somit die resultierende Ladung des Polyelektrolyten bzw. des Polyions (d.h. ohne Gegenion). Die resultierende Gesamtladung einer Lösung bzw. Dispersion, die Polyelektrolyte, Gegenionen und Löse- bzw. Dispersionsmittel umfaßt, ist dagegen Null.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines mit mindestens einer organischen Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure (z.B. PAP), beladenen mehrschichtigen Kapselsystems wird insbesondere wie folgt durchgeführt:

- (a) Aufbringen einer mindestens einen ersten Polyelektrolyten bzw. mindestens ein erstes ionisches Tensid (I) enthaltenden Lösung bzw. Dispersion auf mindestens eine in Form fester Teilchen vorliegende organische Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, so daß die Peroxycarbonsäure von einer ersten Hüllschicht auf Basis des ersten Polyelektrolyten bzw. des ersten ionischen Tensids (I) zumindest im wesentlichen vollständig umhüllt bzw. beschichtet wird; dann
- (b) Aufbringen mindestens einer einen zweiten Polyelektrolyten und/oder mindestens ein zweites ionisches Tensid (II) enthaltende Lösung bzw. Dispersion auf die in Verfahrensschritt (a) erhaltene erste Hüllschicht, wobei der zweite Polyelektrolyt bzw. das zweite ionische Tensid (II) von dem ersten Polyelektrolyten bzw. ersten ionischen Tensid (I) verschieden, insbesondere entgegengesetzt geladen ist, so daß eine zweite Hüllschicht auf Basis des zweiten Polyelektrolyten bzw. des zweiten ionischen Tensids (II) auf die in Verfahrensschritt (a) erhaltene erste Hüllschicht aufgebracht wird, wobei die zweite Hüllschicht die erste Hüllschicht zumindest im wesentlichen vollständig umhüllt bzw. beschichtet und die beiden Hüllschichten in direktem Kontakt zueinander sind; dann
- (c) gegebenenfalls Aufbringen mindestens einer weiteren Hüllschicht, insbesondere einer dritten, vierten etc. Hüllschicht, wobei die die Hüllschicht(en) ausbildenden Polyelektrolyte bzw. ionischen Tenside derart ausgewählt werden, daß jeweils unmittelbar aneinandergrenzende Hüllschichten voneinander verschiedene, insbesondere entgegengesetzt geladene Polyelektrolyte bzw. entgegengesetzt geladene ionische Tenside umfassen oder hieraus bestehen; anschließend
- (d) gegebenenfalls Aufbereiten, insbesondere Trocknen bzw. Aufreinigen bzw. Klassieren, beispielsweise Sieben, des erhaltenen Kapselsystems.

[0027] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Substanzen, die in das erfindungsgemäße Kapselsystem aus mehreren Hüllschichten eingeschlossen werden, organische Peroxycarbonsäuren verwendet. Diese können aus organischen Mono- und Diperoxycarbonsäuren ausgewählt sein. Beispiele hierfür

sind insbesondere Dodekandiperoxysäure oder vorzugsweise Imidoperoxycarbonsäuren, besonders bevorzugt 6-Phthalimidoperoxycapronsäure (6-Phthalimidoperoxyhexansäure, PAP). Vorteilhafterweise sollte die Peroxycarbonsäure bei Atmosphärendruck einen Schmelzpunkt oberhalb von 25°C, insbesondere oberhalb von 35°C, vorzugsweise oberhalb von 45°C, bevorzugt oberhalb von 50°C, besonders bevorzugt oberhalb von 100°C aufweisen. Hierdurch ist gewährleistet, daß die verwendete Peroxycarbonsäure zumindest im wesentlichen in Form fester Teilchen vorliegt, so daß ein Abbau der Peroxycarbonsäuren während der Herstellung des Kapselsystems im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zumindest weitgehend vermieden bzw. verringert wird und bei Anwendung des erfindungsgemäßen Kapselsystems eine kontrollierte Freisetzung erreicht wird.

[0028] Dabei kann erfindungsgemäß ein Einstellen der Teilchengröße der Peroxycarbonsäuren beispielsweise vor dem Aufbringen der ersten Hüllschicht durch den Fachmann als solche bekannte Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise mittels Scherung, Vibration und/oder Ultraschalleintrag, Zerkleinern, Vermahlen etc., so daß erfindungsgemäß eine gezielte Anpassung der Teilchengröße entsprechend ihrer jeweiligen späteren Verwendung möglich ist.

[0029] Erfindungsgemäß bevorzugt weisen die gegebenenfalls mehreren Polyelektrolyte und/oder die gegebenenfalls mehreren ionischen Tenside einer Lösung dieselbe elektrische Nettoladung auf. Das Aufbringen der Lösung des mindestens einen Polyelektrolyten und/oder des mindestens einen ionischen Tensids kann in den Verfahrensschritten (a), (b) und oder (c) jeweils z.B. über Aufsprühen erfolgen, wobei für die erste Schicht ein Sprühtrockner und für die weiteren Schichten beispielsweise ein Wurstercoater eingesetzt werden kann. Es können aber auch alle Schichten in einer Wirbelschichtanlage aufgebracht werden. Der Ausdruck "dieselbe elektrische Nettoladung" kann als qualitative Angabe so verstanden werden, daß die oben angeführten Komponenten der Lösung zwar dasselbe Ladungsvorzeichen (positiv bzw. negativ) aufweisen, wobei aber gewisse Abweichungen von der Stöchiometrie möglich oder sogar gewünscht sein können, um beispielsweise eine gewisse Löslichkeit der Komponenten zu erhalten.

[0030] Der Kontakt bzw. die Haftung der einzelnen Hüllschichten aufeinander erfolgt im Bereich der von einander grenzenden Hüllschichten ausgebildeten Grenzschichten – wie nachfolgend noch angeführt – insbesondere über elektrostatische Wechselwirkungen, wie Ion/Ion- bzw. Ion-/Dipol-Wechselwirkungen. Insbesondere können sich an der Grenze bzw. Grenzfläche zwischen zwei Hüllschichten aufgrund der entgegengesetzten Nettoladung der jeweiligen Hüllschichtmaterialien Komplexe (d.h. Polykation/Polyanion-Komplexe, Kationensid/Polyanion-Komplexe, Polykation/Anionensid-Komplexe, Anionensid/Kationensid-Komplexe, in Abhängigkeit von der jeweiligen Zusammensetzung der Hüllschichten) ausbilden, die einen guten Kontakt bzw.

[0031] eine gute Haftung zwischen den einzelnen Hüllschichten gewährleisten. Darüber hinaus liegen andererseits aufgrund der relativ großen Dicken der einzelnen Hüllschichten in den jeweiligen Hüllschichten aber auch gewisse Teilbereiche vor, in bezug auf die keine Wechselwirkungen mit den benachbarten Hüllen bestehen.

[0032] In dem erfindungsgemäßen Verfahren sollte der Polyelektrolyt bzw. das ionische Tensid der in Verfahrensschritt (a) erhaltenen ersten Hüllschicht und der gegebenenfalls in Verfahrensschritt (c) erhaltenen dritten, fünften etc. Hüllschicht vorzugsweise eine positive Nettoladung aufweisen; dabei sollte die erste Hüllschicht durch ein kationisches Tensid oder einen kationischen Polyelektrolyten (Polykation), vorzugsweise durch ein kationisches Tensid, gebildet sein, und der Polyelektrolyt der gegebenenfalls vorhandenen dritten, fünften etc. Hüllschicht sollte ein kationischer Polyelektrolyt (Polykation) sein. Der Polyelektrolyt bzw. das ionische Tensid der in Verfahrensschritt (b) erhaltenen zweiten Hüllschicht und der gegebenenfalls in Verfahrensschritt (c) erhaltenen vierten, sechsten etc. Hüllschicht sollte dagegen vorzugsweise eine negative Nettoladung aufweisen und insbesondere ein anionischer Polyelektrolyt (Polyanion) sein. Die äußerste Hüllschicht, welche die Grenze zu einem Medium bzw. Milieu, d.h. zu der äußeren Umgebung, bildet, in welchem bzw. in welcher sich das Kapselsystem befinden kann, sollte vorzugsweise mindestens einen anionischen Polyelektrolyten aufweisen bzw. hieraus bestehen.

[0033] Erfindungsgemäß bevorzugt weist die erste Hüllschicht eine positive Nettoladung auf, so daß insbesondere aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen, insbesondere von Ion/Ion- und/oder Ion/Dipol-Wechselwirkungen, ein guter Kontakt bzw. eine gute Haftung der ersten Hüllschicht in bezug auf die Peroxycarbonsäure gewährleistet wird. Diese Maßnahme wird vor dem Hintergrund durchgeführt, daß die Peroxycarbonsäure im Bereich der erfindungsgemäß bevorzugten pH-Werte eine negative (partiale) Oberflächenladung, insbesondere eine negative Partialladung, an der Oberfläche aufweist, die maßgeblich durch die Sauerstoffatome der Peroxycarboxylgruppe bedingt sind.

[0034] Falls erforderlich oder anwendungsbezogen gewünscht, kann die erste Hüllschicht aber auch eine negative Nettoladung, d.h. einen anionischen Polyelektrolyten bzw. ein anionisches Tensid aufweisen. Die zweite Hüllschicht sollte dann vorzugsweise eine positive Nettoladung aufweisen, und die gegebenenfalls nachfolgenden Hüllschichten sollten jeweils eine zur unmittelbar benachbarten Hüllschicht entgegengesetzte Ladung aufweisen.

[0035] Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kapselsystem umfaßt die erste Hüllschicht gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform mindestens ein ionisches Tensid, besonders bevorzugt mindestens ein kationisches Tensid. Die zweite Hüllschicht und die gegebenenfalls dritte, vierte etc. Hüllschicht umfassen vorzugsweise bzw. bestehen vorzugsweise aus mindestens einem Polyelektrolyten oder einer Mischung aus mindestens einem Polyelektrolyten mit mindestens einem ionischen Tensid, wobei in einer solchen Mischung der mindestens eine Polyelektrolyt und das mindestens eine Tensid jeweils eine gleichartige Nettoladung aufweisen. Erfindungsgemäß umfaßt die zweite Hüllschicht und die gegebenenfalls dritte, vierte etc. Hüllschicht besonders bevorzugt mindestens einen Polyelektrolyten.

[0036] Das im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere für die erste Hüllschicht verwendete kationische Tensid kann ausgewählt sein aus quaternären Ammoniumsalzen, deren Ammoniumrest der allgemeinen Formel $R^1R^2R^3N^+$ entspricht, wobei die Reste R^1 , R^2 und R^3 , identisch oder verschieden, ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkyl-, Alkylen- oder Alkynylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, darstellen, wobei das Gegenion vorzugsweise halogenidfrei ist (z.B. Phosphat, Sulfat, Methylsulfat, Tosylat, Cumolsulfonat etc.). Das kationische Tensid kann ausgewählt sein aus der Gruppe von Alkyldimethylammoniumtensiden, N-Alkylpyridiniumsalzen und Esterquats. Erfindungsgemäß sollte das kationische Tensid keine Halogenidionen, insbesondere keine Chloridionen, enthalten oder zumindest im wesentlichen halogenidfrei, insbesondere chloridfrei, sein. Dabei kann das kationische Tensid ausgewählt sein aus Methylsulfat-, Sulfat-, Phosphat-, Tosylat- oder Cumolsulfonatverbindungen.

[0037] Der erfindungsgemäß insbesondere für die erste Hüllschicht verwendete kationische Polyelektrolyt sollte mindestens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus quaternären Amin-, Imin- und Imidazolgruppen umfassen. Weiterhin kann der insbesondere für die erste Hüllschicht verwendete kationische Polyelektrolyt ausgewählt sein aus Aminoxiden oder Pyridin-N-oxiden, wie vorzugsweise Polyvinylpyridin-N-oxid, welche bei sauren pH-Werten protoniert vorliegen und daher kationisch sind. Dabei sollte der kationische Polyelektrolyt keine Halogenidionen, insbesondere keine Chloridionen, enthalten bzw. zumindest im wesentlichen halogenidfrei, insbesondere chloridfrei, sein.

[0038] Erfindungsgemäß kann für die erste Hüllschicht beispielsweise ein kationisches Tensid oder ein kationischer Polyelektrolyt verwendet werden, wie er z.B. von kosmetischen Anwendungen bekannt ist, z.B. mit der allgemeinen Bezeichnung "Polyquaternium[®]", beispielsweise Polyquaternium-11[®], erhältlich unter dem Handelsnamen Luviquat[®] PQ 11 (quaternisiertes Vinylpyrrolidon/Dimethylaminomethylmethacrylat-Copolymer), sowie Polyquaternium-16[®], erhältlich unter dem Handelsnamen Luviquat[®] FC 370 (Vinylpyrrolidon/quaternisiertes Vinylimidazol-Copolymer).

[0039] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der anionische Polyelektrolyt, insbesondere der zweiten, vierten etc. Hüllschicht, ein synthetischer anionischer Polyelektrolyt sein, der ausgewählt sein kann aus der Gruppe von polymeren Sulfonsäuren, insbesondere Polystyrolsulfonsäuren und deren (partiellen) Salzen; vorzugsweise Polycarbonsäuren und deren (partiellen) Salzen, wie insbesondere Polyacrylsäure, Polymaleinsäure und deren Copolymeren. Der anionische Polyelektrolyt kann z.B. ein polymeranalog sulfoniertes Polymer und/oder ein natürliches anionisches Polymer sein, das ausgewählt sein kann aus der Gruppe von Alginsäure, Xanthan bzw. derivatisierten natürlichen Polymeren, wie Carboxymethylcellulose.

[0040] Der erfindungsgemäß verwendete anionische Polyelektrolyt insbesondere der zweiten, vierten etc. Hüllschicht kann aber z.B. auch ein natürliches anionisches Polymer sein, das beispielsweise ausgewählt sein kann aus der Gruppe von Alginat, Carboxymethylamylose, Carboxymethylcellulose, Carboxymethyldextran, Carageenan, Cellulosesulfat, Chondroitinsulfat, Chitosansulfat, Dextransulfat, Gummi Arabicum, Gummi Guar, Gummi Gellan, Heparin, Hyaluronsäure, Pektin, Xanthan und anionischen Proteinen. Der anionische Polyelektrolyt kann erfindungsgemäß aber auch ein synthetischer anionischer Polyelektrolyt sein und insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe von Polyacrylaten, anionischen Polyaminosäuren und deren Copolymeren, Polymaleinat, Polymethacrylat, Polystyrolsulfat, Polystyrolsulfonat, Polyvinylphosphat, Polyvinylphosphonat, Polyvinylsulfat, Polyacrylamidmethylpropansulfonat, Polylactat, Poly-(Butadien/Maleinat), Poly-(Ethylen/Maleinat), Poly(Ethacrylat/Acrylat) und Poly-(Glycerin/Methacrylat).

[0041] Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete kationische Polyelektrolyt, insbesondere der dritten, fünften etc. Hüllschicht, kann z.B. ein natürlicher kationischer Polyelektrolyt oder modifizierter, natürlicher kationischer Polyelektrolyt sein, der ausgewählt sein kann aus der Gruppe von Chitosan, modifizierten Dextranen, wie diethylaminoethylmodifizierten Dextranen, Hydroxymethylcellulosetrimethylamin, Lysozym, Polylysin, Protaminsulfat, Hydroxyethylcellulosetrimethylamin und kationischen Proteinen. Der kationische Polyelektrolyt kann ein synthetischer kationischer Polyelektrolyt sein und kann insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe von Polyallylamin, Polyallylaminhydrosalzen, Polyaminen, Polyvinylbenzyltrimethylammoniumsalzen, Polybren, Polydiallyldimethylammoniumsalzen, Polyethylenimin, Polyimidazolin, Polyvinylamin, Polyvinylpyridin, Poly-(Acrylamid/Methacryloxypropyltrimethylammoniumsalzen), Poly-(Diallyldimethylammoniumsalzen/N-Isopropylacrylamid), Poly-(Dimethylaminoethylacrylat/Acrylamid), Polydimethylaminoethylmethacrylat, Polydimethylaminoepichlorhydrin, Polyethyleniminoepichlorhydrin, Polymethacryloxyethyltrimethylammoniumsalzen, Hydroxypropylmethacryloxyethyltrimethylammoniumsalzen, Poly(Methyldiethylaminoethylmethacrylat/Acrylamid), Poly-(Methyl/Guanidin), Polymethylvinylpyridiniumsalzen, Poly-(Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat) und Polyvinylmethylpyridiniumsalzen. Dabei sollte der kationische Polyelektrolyt im wesentlichen keine Halogenidionen, insbesondere keine Chloridionen, enthalten oder zumindest im wesentlichen halogenidfrei, insbesondere chloridfrei sein.

[0042] Der erfindungsgemäß verwendete Polyelektrolyt kann aber auch ein amphiphiler Polyelektrolyt sein, der ausgewählt sein kann aus der Gruppe von amphiphilen Block- und Randomcopolymeren mit partiellem Polyelektrolytcharakter. Im allgemeinen können lineare und/oder verzweigte Polyelektrolyte eingesetzt werden, wobei lineare Polyelektrolyte erfindungsgemäß bevorzugt sind. Dabei führt die Verwendung linearer Polyelektrolyte zu weniger kompakten Polyelektrolytschichten bzw. -hüllen mit einem höheren Grad an Schichtporosität. Zur Erhöhung der Kapselstabilität können Polyelektrolytmoleküle innerhalb bzw. zwischen den einzelnen Schichten vernetzt werden, z.B. durch Crosslinking von Aminogruppen mit Aldehyden.

[0043] Gemäß einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens das kationische Tensid bzw. der kationische Polyelektrolyt, insbesondere der ersten, dritten, fünften etc. Hüllschicht, ein von dem pH-Wert, insbesondere von dem pH-Wert des Dispersionsmittels, abhängiges kationisches Tensid bzw. Polyelektrolyt sein. Dabei sollte das von dem pH-Wert abhängige kationische Tensid bzw. Polyelektrolyt bei einem sauren pH-Wert, bevorzugt bei einem pH-Wert kleiner als 7, insbesondere bei einem pH-Wert kleiner als 6,5, vorzugsweise kleiner als 6, zumindest im wesentlichen protoniert bzw. kationisch vorliegen. Das von dem pH-Wert abhängige kationische Tensid bzw. Polyelektrolyt kann bei einem neutralen oder alkalischen pH-Wert zumindest im wesentlichen deprotoniert bzw. elektrisch neutral vorliegen. Das von dem pH-Wert abhängige kationische Tensid bzw. Polyelektrolyt kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die ausgewählt sein kann aus Amino-, Imino-, Amino-oxid-, Phosphinoxid- und Pyridin-N-oxidgruppen, vorzugsweise Amino-oxid-, Phosphinoxid-, Pyridin-N-oxid- und Pyridiniumgruppen.

[0044] Wie zuvor erläutert, können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in zwischen den jeweiligen Hüllschichten ausgebildeten Grenzschichten Polykation/Polyanion-Komplexe, Kationensid/Polyanion-Komplexe, Polykation/Anionensid-Komplexe oder Anionensid/Kationensid-Komplexe ausgebildet werden (je nach jeweiliger Zusammensetzung der Hüllschichten). Dabei können diese Grenzschicht-Komplexe wasserlöslich, mäßig wasserlöslich oder vorzugsweise wasserunlöslich ausgebildet sein, wobei die Löslichkeit insbesondere von der Stöchiometrie abhängen kann. Unter dem Begriff "Stöchiometrie" wird in diesem Zusammenhang das Verhältnis der dissoziierbaren bzw. dissoziierten, gegebenenfalls elektrisch geladenen Gruppen bzw. Funktionen der kationischen Polyelektrolyte bzw. kationischen Tenside zu den entsprechenden Gruppen bzw. Funktionen der verwendeten anionischen Polyelektrolyte bzw. anionischen Tenside verstanden. Eine wasserunlösliche Ausbildung der Grenzschicht kann dabei insbesondere bei Ladungsneutralisation erreicht werden. Gemäß einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform kann die Wasserlöslichkeit der Grenzschicht-Komplexe – wie oben angeführt – über den pH-Wert, insbesondere über den pH-Wert des Dispersionsmittels, gesteuert werden. Dies kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl die konzentrierte Wasch- oder Reinigungsmittelformulierung sein oder aber die beim Wasch- bzw. Reinigungsvorgang vorliegende verdünnte Waschflotte, d.h. insbesondere die verdünnte Wasch- oder Reinigungsmittelformulierung, sein.

[0045] Ohne sich auf eine spezielle Theorie festlegen zu wollen, verläuft die Ausbildung der Grenzschicht zwischen Hüllschichten – wie zuvor erläutert – beispielsweise aufgrund von chemischen und/oder physikalischen, insbesondere physikalischen Wechselwirkungen, insbesondere elektrostatischen Wechselwirkungen, wie beispielsweise interionischen Wechselwirkungen, wie Ion/Ion-Wechselwirkungen bzw. Ion/Dipol-Wechselwirkungen. Hieraus kann ein vorzugsweise wasserunlöslicher Komplex entstehen, der insbesondere in der konzentrierten Waschmittelformulierung die Stabilität der zu verkapselnden Peroxycarbonsäure erhöhen kann. Insbe-

sondere weisen die Kapselhüllen – bedingt durch die Dicke der Hüllschichten – gleichermaßen Bereiche auf, in denen der ionische Polyelektrolyt bzw. das ionische Tensid vorzugsweise in nichtkomplexierter Form vorliegt, d.h. nicht mit entgegengesetzt geladenen Gruppen, insbesondere der benachbarten Hüllschicht, in Wechselwirkung steht. Demgegenüber sind die erfindungsgemäß verwendeten Polyelektrolyte bzw. Polyanionen und/oder Polykationen als solche wasserlöslich, so daß erfindungsgemäß eine Kapselhülle vorliegen kann, die alternierend vorzugsweise wasserunlösliche Schichten bzw. Schichten, deren Wasserlöslichkeit beispielsweise von dem pH-Wert abhängt, umfassen, welche durch die vorgenannten Komplexe gebildet werden.

[0046] Durch den erfindungsgemäß bevorzugten Einsatz von kationischen Tensiden bzw. kationischen Polyelektrolyten, deren elektrische Ladung von dem pH-Wert abhängt, kann die Wasserlöslichkeit insbesondere der Grenzschicht wirkungsvoll beeinflusst werden. So liegt beispielsweise bei einem sauren pH-Wert, beispielsweise bei einem pH-Wert von 3,5 (wie es für die erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsformulierung der Fall sein kann), das von dem pH-Wert abhängige kationische Tensid bzw. der vom pH-Wert abhängige Polyelektrolyt vorzugsweise in protonierter bzw. positiv geladener, d.h. kationischer Form vor, so daß unter diesen Bedingungen die Wasserlöslichkeit der komplexierten Grenzschicht gering ist. Bei einer Erhöhung des pH-Wertes, wie es beispielsweise für den Einsatz einer erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsformulierung, die das erfindungsgemäße Kapselsystem enthält, in einer Waschflotte der Fall ist (beispielsweise Erhöhung auf einen pH-Wert von etwa 7 oder mehr), kann das eingesetzte, von dem pH-Wert abhängige kationische Tensid bzw. der vom pH-Wert abhängige Polyelektrolyt vorzugsweise in neutraler bzw. deprotonierter Form vorliegen, wodurch die Wasserlöslichkeit der jeweiligen Grenzschicht erhöht sein kann, so daß die Freisetzung der verkapselten Peroxycarbonsäure im Rahmen der Waschflotte hierdurch erleichtert werden kann und die Bildung von Rückständen vermieden werden kann.

[0047] Erfindungsgemäß besitzt das vom pH-Wert abhängige kationische Tensid bzw. der vom pH-Wert abhängige kationische Polyelektrolyt somit sozusagen die Funktion eines pH-Schalters (d.h. vom pH-Wert abhängig) in bezug auf das Auflösen, Auflösen, Solubilisieren bzw. Ablösen einer einen derartigen Polyelektrolyten und/oder ein derartiges Tensid umfassenden Hüllschicht. Derartige Substanzen ergeben beispielsweise in einer schwach sauren Flüssigwaschmittelformulierung eine stabile Kapselhülle, die eine gute Schutzwirkung für die Peroxycarbonsäure besitzt. Bei Anstieg des pH-Wertes in der Waschflotte lösen sich diese Substanzen besser auf.

[0048] Erfindungsgemäß kann die Anzahl der auf die mindestens eine organische Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, aufgetragenen Hüllschichten zwei bis zehn, insbesondere drei bis acht, vorzugsweise drei bis sechs, bevorzugt drei bis fünf, besonders bevorzugt vier, betragen. In diesem Zusammenhang hat die Anmelderin herausgefunden, daß zum Erreichen einer effektiven Verkapselung bzw. Schutzwirkung in bezug auf die Peroxycarbonsäure einerseits und einer guten Freisetzung der zu verkapselnden Peroxycarbonsäure in der Waschflotte andererseits insbesondere mindestens zwei und vorzugsweise mehr als drei, besonders bevorzugt vier Schichten zu einem optimalen Ergebnis führen.

[0049] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sollten die in Verfahrensschritt (a), (b) und/oder gegebenenfalls (c) bereitgestellten, mindestens einen Polyelektrolyten bzw. mindestens ein ionisches Tensid enthaltenen Lösungen oder Dispersionen einen pH-Wert von höchstens 6, insbesondere einen pH-Wert von 1 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 5, bevorzugt von 3 bis 4, besonders bevorzugt von 3,5 aufweisen, um einen Abbau der bei einem pH-Wert $\leq 3,5$ relativ wirkungsvoll zu stabilisierenden, aber bei neutralen oder alkalischen pH-Werten relativ schnell zersetzbaren Peroxycarbonsäure bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Kapselsysteme zumindest im wesentlichen zu verhindern oder zu verringern.

[0050] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in Verfahrensschritt (a) und (b) und gegebenenfalls (c) das Aufbringen der Lösung bzw. Dispersion auf die zu stabilisierende Peroxycarbonsäure bzw. auf die vorangehende Hüllschicht in einer Wirbelschichtanlage und/oder durch Dragierkessel, Trommelcoater, Mischer, insbesondere Sprühtrockner, Wurstercoater, vorzugsweise durch Aufsprühen der Lösung bzw. Dispersion in einer Wirbelschichtanlage, erfolgen.

[0051] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann z.B. die erste Schicht mittels eines Sprühtrockners und die zweite, dritte, vierte etc. Schicht z.B. mittels eines Wurstercoaters, Dragierkessels, Trommelcoaters, Mischers etc., vorzugsweise mittels eines Wurstercoaters aufgebracht werden.

[0052] Durch das erfindungsgemäße Verfahren können die einzelnen Schichten somit auf einfache Weise aufgebracht werden, ein aufwendiges Entfernen nichtadsorbierter Substanzen zwischen dem Aufbringen der Hüllschichten ist nicht erforderlich.

[0053] Im Rahmen des Aufbringens insbesondere der ersten Hüllschicht können sich gegebenenfalls Agglomerate aus den festen Peroxycarbonsäureteilchen bilden, so daß hierdurch eine Einstellung der gewünschten Teilchengröße möglich ist. In diesem Zusammenhang kann somit auch ein Kapselsystem hergestellt werden, das mehrere Kapselkerne umfaßt.

[0054] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens können Schichtdicken in einem großen Bereich ausgebildet werden, die signifikant dicker sind als eine molekulare Schicht, so daß eine aufeinanderfolgende bzw. alternierende Abfolge aus Grenzschichten, welche die zuvor beschriebenen Komplexe umfassen, und Schichten aus nichtkomplexierten Polyelektrolyten bzw. ionischen Tensiden ausgebildet werden kann. Hieraus resultieren besonders positive Eigenschaften des erfindungsgemäßen Kapselsystems hinsichtlich der Lagerung und Freisetzung der Peroxycarbonsäure.

[0055] Falls erforderlich oder anwendungsbezogen gewünscht, können dem Kernmaterial (= Peroxycarbonsäure) und/oder der Kapselhülle noch weitere Zusatz- oder Hilfsstoffe zugegeben sein (z.B. Substanzen, die der Erhöhung der Handhabungssicherheit dienen, wie Borsäure, Stabilisatoren, Modifizierungsmittel, anorganische Salze, Farbstoffe etc.).

[0056] So kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung mindestens einer Hüllschicht mindestens ein Komplexbildner zugegeben werden, der insbesondere ausgewählt sein kann aus der Gruppe von Chinolin und/oder seinen Salzen, Phosphaten, Alkalimetallpolyphosphonaten, Picolinsäure und Dipicolinsäure, Mono- oder Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), Azacycloheptandiphosphonat (AHP) bzw. Nitrilotriessigsäure (NTA), insbesondere zur Komplexierung von Schwermetallionen, so daß Schwermetallionen, die insbesondere Abbau-, Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen und/oder Hydrolysereaktionen in bezug auf die Peroxycarbonsäure, beispielsweise PAP, katalysieren, wirkungsvoll gebunden werden.

[0057] Zusätzlich kann mindestens einer Hüllschicht mindestens ein Weichmacher, insbesondere mindestens ein Weichmacher für wasserlösliche Polymere, vorzugsweise Polyethylenglykol (PEG), Glycerin, Glykol oder Triacetin, zugegeben werden, wodurch die mechanischen Eigenschaften der Kapselhülle bzw. der Hüllschichten und damit die mechanischen Eigenschaften des Kapselsystems beeinflusst werden können.

[0058] Im allgemeinen kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in Verfahrensschritt (a), (b) und/oder gegebenenfalls (c) ein Aufbereiten, insbesondere ein Trocknen bzw. ein Aufreinigen bzw. ein Klassieren des Kapselsystems, beispielsweise nach Aufbringen der jeweiligen Hüllschicht(en), durch übliche Methoden erfolgen, beispielsweise durch Gefriertrocknung (Lyophilisierung), Verdampfen des Dispersionsmittels, vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 40°C bis 60°C in einer Wirbelschichtanlage, Ultrafiltration, Dialyse, Sprühtrocknung unter schonenden Bedingungen oder Sieben.

[0059] Das in Verfahrensschritt (d) gegebenenfalls durchgeführte Aufbereiten, beispielsweise Trocknen und/oder Aufreinigen bzw. Klassieren, kann ebenfalls durch übliche, Methoden – wie oben beschrieben – erfolgen. In diesem Zusammenhang kann auch eine Formgebung in Bezug auf das Kapselsystem, beispielsweise durch Verrunden oder dergleichen, erfolgen.

[0060] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können mit mindestens einer organischen Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, beladene Kapselsysteme mit einer mittleren Größe (Kugeldurchmesser, Granulometrie) von 20 µm bis 4.000 µm, vorzugsweise 50 µm bis 3.000 µm, bevorzugt 100 µm bis 2.000 µm, erhalten werden, so daß eine gezielte Anpassung der Größe des Kapselsystems entsprechend seiner jeweiligen späteren Verwendung möglich ist.

[0061] Gegebenenfalls kann – falls dies anwendungsbezogen erforderlich oder gewünscht sein sollte – eine Auftrennung des erfindungsgemäßen Kapselsystems entsprechend seiner Größe bzw. Granulometrie erfolgen, beispielsweise mittels Sieben.

[0062] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Anteil der jeweiligen Hüllschicht der Kapselhülle 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Kapselsystem, betragen. Dabei kann der Anteil der gesamten, die jeweiligen Hüllschichten umfassenden Kapselhülle bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf das Kapselsystem, betragen. Das Molekulargewicht des Polyelektrolyten in der jeweiligen Hüllschicht sollte ≥ 1.000 , vorzugsweise ≥ 10.000 , bevorzugt ≥ 15.000 , sein. Der Gehalt an organischer Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, vorzugsweise PAP, kann ≥ 30 Gew.-%,

vorzugsweise ≥ 40 Gew.-%, bevorzugt ≥ 50 Gew.-%, bezogen auf das Kapselsystem, betragen. Je nach Anwendung sollte dabei eine Anpassung des Gehalts an Peroxycarbonsäure beispielsweise vor dem Hintergrund der Erhöhung der Handhabungssicherheit des erfindungsgemäßen Kapselsystems vorgenommen werden. So kann gegebenenfalls aus Gründen der Produktsicherheit ein allzu hoher Gehalt an Peroxycarbonsäuren nicht wünschenswert bzw. praktikabel sein. Für diese Fälle sollte der Gehalt an Peroxycarbonsäure beispielsweise 50 Gew.-%, bezogen auf das Kapselsystem, nicht überschreiten.

[0063] Gemäß einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform, bei dem die Kapselhülle des Kapselsystems vier Hüllschichten umfaßt, beträgt der Anteil der ersten, vorzugsweise mindestens ein kationisches Tensid bzw. Polymer umfassenden Hüllschicht sowie der dritten, vorzugsweise mindestens ein kationisches Polymer bzw. kationisches Tensid umfassenden Hüllschicht jeweils 2 bis 5 Gew.-% und der Anteil der zweiten sowie vierten, jeweils mindestens einen anionischen Polyelektrolyten bzw. mindestens ein anionisches Tensid umfassenden Hüllschichten beträgt jeweils 5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Kapselsystem.

[0064] Die erfindungsgemäß bevorzugten Anteile der jeweiligen Hüllschichten werden vor dem Hintergrund ausgewählt, eine effektive Schutzfunktion sowie eine gute Freisetzung hinsichtlich der zu verkapselnden Peroxycarbonsäure in der Waschflotte zu ermöglichen. Hierbei werden erfindungsgemäß – wie bereits angeführt – besonders bevorzugt Hüllsysteme aufgebracht, deren Hüllschichtdicken deutlich größer sind als die einer Schicht mit molekularer Dicke, so daß es zur Ausbildung einer komplexierten Grenzschicht zwischen den einzelnen Hüllschichten sowie Schichten mit nichtkomplexierten, insbesondere in der Wasch- und Reinigungsflotte wasserlöslichen Polyelektrolyten und/oder ionischen Tensiden kommen kann.

[0065] Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Kapselsystem weist einen sogenannten "Controlled-released-Effekt" ("Effekt der kontrollierten Freisetzung") auf. Unter einem "Controlled-released-Effekt" ist insbesondere eine geringfügige, vorzugsweise zwischen 1 und 15 Minuten betragende, Verzögerung der Auflösung der Kapseln bei ihrer Anwendung, zum Beispiel in einer Waschflotte, bzw. eine Verzögerung der Freisetzung der Peroxycarbonsäure aus dem erfindungsgemäßen Kapselsystem zu verstehen.

[0066] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann abschließend zusätzlich das Aufbringen einer weiteren Hülle bzw. Hüllschicht ("Coating") auf das erfindungsgemäße Kapselsystem vorgesehen sein, wodurch ein zusätzlicher stabilisierender Effekt in Bezug auf die zu stabilisierende bzw. zu verkapselnde organische Peroxycarbonsäure bewirkt wird. Beispielsweise kann in dieser zusätzlichen Hülle ein Komplexbildner inkorporiert sein, der Schwermetallionen komplexieren kann, so daß eine schwermetallkatalysierte Zersetzung der Peroxycarbonsäure zumindest weitgehend unterbunden werden kann. Das Aufbringen einer zusätzlichen Hülle kann weiterhin dazu dienen, die Auflösengeschwindigkeit weiter zu modifizieren und diese in gewünschter Weise einzustellen; hierdurch kann ein zusätzlicher "Controlled-release-Effekt" bezüglich der in dem erfindungsgemäßen Kapselsystem enthaltenen Peroxycarbonsäure erzielt werden. Das Aufbringen der zusätzlichen Hülle ("Coaten") kann in einer dem Fachmann an sich bekannten Weise durchgeführt werden, z.B. über Wirbelschichtverfahren oder durch Adsorption des zusätzlichen Hüllmaterials ("Coatingmaterials") auf das Kapselsystem aus einer Lösung, Aufsprühen einer Lösung oder Schmelze des Hüllmaterials auf das Kapselsystem und anschließende Verdampfung des Lösungsmittels, vorzugsweise Wasser, oder mittels Umhüllung ("Coating") im Mischer, Kessel, etc. Dabei können erfindungsgemäß dem Fachmann an sich bekannte Materialien als zusätzliche Hüllsubstanzen eingesetzt werden, wie beispielsweise anorganische Verbindungen, z.B. Salze und anorganische Oxide, insbesondere Sulfate oder Phosphate, oder aber hochmolekulare Verbindungen, wie organische Polymere, z.B. Celluloseether, Polyvinylalkohol (PVAI), Polyvinylpyrrolidon (PVP) etc.

[0067] Darüber hinaus kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise auf die organische Peroxycarbonsäure, vorzugsweise vor Aufbringen der Hüllschichten bzw. Kapselhülle, eine Substanz aufgebracht werden, welche bei einer Temperatur unterhalb von 80°C , insbesondere unterhalb von 70°C , insbesondere mit sich selbst endotherme Reaktionen, beispielsweise Kristallwasserabspaltungsreaktionen oder Zersetzungsreaktionen, eingehen kann. Diese Substanz kann erfindungsgemäß auch mit der Peroxycarbonsäure vermengt, insbesondere vermischt sein. Eine derartige Substanz ist beispielsweise Borsäure. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann diese Substanz, vorzugsweise vor Aufbringen der Hüllschichten bzw. Kapselhülle, direkt auf die Peroxycarbonsäure aufgebracht werden, wobei beispielsweise dieselben Verfahrensschritte wie zur Bildung der weiteren Hülle ("Coating") eingesetzt werden können. Die zugegebene Substanz führt zu einer Erhöhung der Handhabungssicherheit des erfindungsgemäßen Kapselsystems, da sie eine gegebenenfalls auftretende Wärmetönung abfangen bzw. kompensieren kann. Unter einer Wärmetönung kann eine in dem Kapselsystem lokal auftretende Temperaturerhöhung, die durch eine lokal stattfindende bzw. beginnende exotherme Zersetzung der Peroxycarbonsäure hervorgerufen werden kann, aber auch eine in einem Gebinde bzw. in

der Dispersion selbst – beispielsweise bei Lagerung – auftretende Temperaturerhöhung verstanden werden. Die zugegebene Substanz, beispielsweise Borsäure, kann auch in die Hüllschichten bzw. Kapselhülle eingebracht werden. Erfindungsgemäß bevorzugt ist jedoch ein Aufbringen auf die Peroxycarbonsäure bzw. ein Vermengen bzw. Vermischen mit der Peroxycarbonsäure, da dies zu einer höheren Effektivität hinsichtlich der Handhabungssicherheit führt.

[0068] Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Verfahrensschritt (b), (c) und/oder gegebenenfalls (d) erhaltene Kapselsystem kann beispielsweise – zusammen mit weiteren Inhaltsstoffen – zu einem Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel, formuliert werden. Dabei sollte das Wasch- oder Reinigungsmittel zumindest im wesentlichen keine Halogenidionen, insbesondere keine Chloridionen aufweisen bzw. die Menge an Halogenidionen, insbesondere Chloridionen, höchstens 500 ppm, vorzugsweise höchstens 100 ppm, besonders bevorzugt höchstens 30 ppm betragen. Der pH-Wert sollte höchstens 7 betragen, insbesondere zwischen 3,5 und 7, vorzugsweise zwischen 4,0 und 6,5, besonders bevorzugt zwischen 4,5 und 6, liegen. Weiterhin kann das Wasch- oder Reinigungsmittel mindestens einen Komplexbildner enthalten; dieser kann beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe von Chinolin und/oder seinen Salzen, Alkalimetallpolyphosphonaten, Picolinsäure und Dipicolinsäure, Mono- oder Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), Azacycloheptandiphosphonat (AHP), Nitrilotriessigsäure (NTA), Citrat und/oder kurzkettige Dicarbonsäuren; diese Komplexbildner werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere zur Komplexierung von Schwermetallionen eingesetzt. Weiterhin kann das Wasch- oder Reinigungsmittel gegebenenfalls mindestens ein wassermischbares Lösemittel mit einem für die organische Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, geringen Lösungsvermögen aufweisen (z.B. in Mengen von vorzugsweise mehr als 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 30 Gew.-%, bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel) oder aber das wassermischbare Lösemittel ist das Dispersionsmittel der Dispersion. Beispielsweise kann das Lösemittel Glycerin sein. Das erfindungsgemäß bevorzugte Lösemittel ist jedoch Wasser. Zudem kann dem Wasch- oder Reinigungsmittel gegebenenfalls mindestens eine Katalase zugesetzt werden. Zu weiteren Einzelheiten in Bezug auf das Wasch- oder Reinigungsmittel kann auf nachfolgende Ausführungen verwiesen werden.

[0069] Das erfindungsgemäße Verfahren ist gleichermaßen ein Verfahren zur Stabilisierung von Peroxycarbonsäuren, insbesondere Imidoperoxycarbonsäuren, vorzugsweise PAP, bzw. ein Verfahren zur Erhöhung der Lagerfähigkeit von Peroxycarbonsäuren, insbesondere Imidoperoxycarbonsäuren, vorzugsweise PAP.

[0070] Gemäß einer typischen Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt durchgeführt werden: Zur Verkapselung bzw. zum Schutz der Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure (z.B. PAP), die in form fester Teilchen, insbesondere in kristalliner Form, vorliegt, wird eine Kapselhülle im Rahmen eines Mehrschichtverfahrens auf die Peroxycarbonsäure aufgebracht. Dazu wird als erste Schicht auf PAP ein Polyelektrolyt oder ein Tensid mit einer positiven oder negativen Nettoladung aufgebracht. Da PAP-Kristalle auch bei schwach sauren pH-Werten eine kleine negative Oberflächenladung besitzen, ist es vorteilhaft, für diese erste Schicht ein kationisches Material zu verwenden. Als Kationentenside können übliche kationische Tenside, z.B. quaternäre Ammoniumsalze, deren Ammoniumrest der allgemeinen Formel $R^1R^2R^3N^+$ entspricht, wobei die Reste R^1 , R^2 und R^3 , identisch oder verschieden, ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkyl-, Alkylen- oder Alkinyrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, darstellen, wie Alkyldimethylammoniumtenside, Esterquats und ferner N-Alkylpyridiniumsalze eingesetzt werden. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Gegenionen der Tenside keine Halogenidionen sind. Geeignet sind beispielsweise Methylsulfat-, Sulfat-, Phosphat-, Tosylat- oder Cumolsulfonatanionen. Alternativ kann als Material für die erste Schicht ein kationisches Polymer verwendet werden. Geeignet sind quaternisierte Amin-, Imin- oder Imidazolgruppen tragende Polymere, beispielsweise Polydialkyldimethylammoniumpolymere. Ferner eignen sich alle, beispielsweise von kosmetischen Anwendungen bekannte Polymere der allgemeinen Bezeichnung "Polyquaternium[®]", wobei besonders solche geeignet sind, deren Gegenionen keine Halogenidionen, insbesondere Chloridionen sind. Als zweite Schicht wird ein Polymer entgegengesetzter Ladung aufgebracht. Sofern als erste Schicht ein kationisches Material zum Einsatz kommt, folgt nun ein anionisches Material. Besonders bevorzugt sind hier synthetische Polymere, wie Polycarbonsäuren und deren partielle Salze. Geeignet sind beispielsweise Polyacrylsäure, Polymaleinsäure und deren Copolymere. Ferner eignen sich polymere Sulfonsäuren, beispielsweise Polystyrolsulfonsäure und deren partielle Salze. Auch polymeranalog sulfonierte Polymere sind möglich. Weiterhin können auch natürliche anionische Polymere eingesetzt werden, wie beispielsweise Alginsäure, Xanthan etc. Darüber hinaus sind auch derivatisierte natürliche Polymere, wie Carboxymethylcellulose, möglich. Optional kann nun eine dritte, vierte etc. Schicht aufgebracht werden, die jeweils aus zur vorangegangenen Schicht gegensinnig geladenem Material besteht. Für die zweite, dritte, vierte etc. Schicht sind Polymere gegenüber den Tensiden bevorzugt, Ten-

side sowie Mischungen aus Polymeren mit gleichartig geladenen Tensiden können aber ohne weiteres verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Materialien der Hüllschichten z.B. abwechselnd in einer Wirbelschichtanlage als saure, bevorzugt mit einem pH-Wert von etwa 3,5, wäßrige Lösung aufgesprüht. Es ist zweckmäßig, in einer Wirbelschichtanlage zu arbeiten, in welcher das Beschichtungsmaterial über mindestens zwei Düsen, die aus unterschiedlichen Vorratstanks gespeist werden, ein- bzw. aufgesprüht werden kann. Durch alternierendes Sprühen aus den beiden Düsen oder durch räumlichen Transport des Beschichtungsgutes (Peroxycarbonsäureteilchen, unfertiges Kapselsystem) von einem Bereich, der mit einer Lösung bzw. Dispersion besprüht wird, zu einem anderen Bereich, der mit der anderen Lösung bzw. Dispersion besprüht wird, kann so das Aufbringen der Hüllschichten bzw. der mehrschichtigen Kapselhülle ohne großen Reinigungs- oder Umbauaufwand an der Apparatur hergestellt werden. Ferner eignen sich, insbesondere zum Aufbringen der ersten Schicht, Sprühtrockner und für die weiteren Schichten Wurstercoater, aber auch andere Apparate zur Beschichtung makroskopischer Teilchen, z.B. Dragierkessel, Trommelcoater, Mischer etc. Beim Aufsprühen der ersten Schicht können sich optional Agglomerate einer gewünschten Teilchengröße bilden. Die Teilchengröße liegt im Bereich von 50 bis 3.000 µm, bevorzugt von 100 bis 200 µm. Beim Aufsprühen jeder weiteren Schicht bildet sich an der Grenzschicht zur vorausgegangenen Schicht ein Grenzschicht-Komplex (z.B. ein Polyanion/Polykation-Komplex etc.). Dieser ist in Abhängigkeit von der Stöchiometrie, wasserlöslich, mäßig wasserlöslich oder – insbesondere im Falle von Ladungsneutralisation – unlöslich; diesbezüglich kann auf obige Ausführungen verwiesen werden.

[0071] Dabei wurde überraschenderweise gefunden, daß diese in einem Mehrschrittverfahren hergestellten Schichten einen besonders guten Schutz für PAP in einer wasserbasierten flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelformulierung, insbesondere in einer wasserbasierten flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelformulierung bieten. Besonders vorteilhafte Kapselsysteme nach der vorliegenden Erfindung können erhalten werden, indem eine Klasse von Hüllschichten – bevorzugt die kationischen Hüllschichten – nicht aus permanent kationischen Substanzen, sondern aus von dem pH-Wert abhängigen kationischen Substanzen besteht bzw. diese aufweist. Als pH-Wert-abhängige kationische Tenside, die bei sauren pH-Werten protoniert vorliegen, bei neutralen pH-Werten hingegen neutral, eignen sich aminoxid- oder phosphinoxidbasierte Tenside, ferner pyridiniumbasierte Tenside. Als von dem pH-Wert abhängige kationische Polymere eignen sich solche, die Aminogruppen, Iminogruppen, Aminoxidgruppen, Phosphinoxidgruppen oder Pyridin-N-oxidgruppen aufweisen. Ein Beispiel ist Polyvinylpyridin-N-oxid. Diese Substanzen ergeben in einer schwach sauren Flüssigwaschmittelformulierung eine stabile Kapselhülle, die eine gute Schutzwirkung für das Bleichmittel (z.B. PAP) besitzt. Bei Neutralisierung des pH-Wertes in der Waschflotte lösen sie sich besser auf. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können weitere Substanzen enthalten. Diese können dazu dienen, Schwermetallionen, die den Abbau des Bleichmittels fördern, unschädlich zu machen. Besonders geeignet sind Komplexbildner, beispielsweise Nitrat, EDTA, Phosphate und besonders bevorzugt Phosphonate, wie HDEP. Weitere Zusatzstoffe können beispielsweise dazu dienen, die mechanischen Eigenschaften der Schichten positiv zu beeinflussen. Beispielsweise können hierzu Weichmacher verwendet werden. Geeignet sind übliche Weichmacher für wasserlösliche Polymere, beispielsweise Polyethylenglykol (PEG), Glycerin, Glykole oder Triacetin etc. Gemäß dieser typischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird somit ein mehrschichtiges Kapselsystem, welches ein Bleichmittel, bevorzugt PAP, als Kernmaterial mit einer mehrschichtigen, mindestens zweischichtigen Kapselhülle aus jeweils gegenseitig geladenen ionischen Tensiden und/oder ionischen Polymeren enthält.

[0072] Gemäß einem zweiten Aspekt ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare, mit mindestens einer organischen Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure (z.B. PAP), beladene mehrschichtige Kapselsystem. Das Kapselsystem umfaßt somit mindestens eine organische Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, vorzugsweise PAP, welche zumindest im wesentlichen mit einer mehrschichtigen Kapselhülle umhüllt bzw. beschichtet ist. Dabei umfaßt die Kapselhülle mindestens zwei voneinander verschiedene Hüllschichten, insbesondere mindestens eine erste, die Peroxycarbonsäure zumindest im wesentlichen vollständig umhüllende bzw. beschichtende Hüllschicht und eine zweite, die erste Hüllschicht zumindest im wesentlichen vollständig umhüllende bzw. beschichtende Hüllschicht. Dabei liegen die Hüllschichten jeweils auf Basis mindestens eines Polyelektrolyten und/oder ionischen Tensids vor.

[0073] Das erfindungsgemäße Kapselsystem umfaßt erfindungsgemäß eine mehrschichtige Kapselhülle, die beispielsweise eine dritte, vierte, fünfte etc. Hüllschicht aufweist.

[0074] Erfindungsgemäß sollten die erste und zweite Hüllschicht des erfindungsgemäßen Kapselsystems voneinander verschiedene, insbesondere entgegengesetzte Nettoladungen aufweisen. Erfindungsgemäß sollten auch die gegebenenfalls weiteren, jeweils unmittelbar aneinander grenzenden Hüllschichten voneinander verschiedene, insbesondere entgegengesetzte Nettoladungen aufweisen.

[0075] Die zu verkapselnde organische Peroxycarbonsäure ist insbesondere ausgewählt aus Mono- und Diperoxycarbonsäuren, insbesondere Dodekandiperoxysäure und vorzugsweise Imidoperoxysäuren, besonders bevorzugt 6-Phthalimidoperoxycapronsäure (6-Phthalimidoperoxyhexansäure, PAP). Dabei sollte die Peroxycarbonsäure bei Atmosphärendruck einen Schmelzpunkt oberhalb von 25°C besitzen, insbesondere oberhalb von 35°C, vorzugsweise oberhalb von 45°C, bevorzugt oberhalb von 50°C, besonders bevorzugt oberhalb von 100°C.

[0076] Erfindungsgemäß ist die mehrschichtige, mindestens zwei Hüllschichten umfassende Kapselhülle, welche die zu verkapselnde Peroxycarbonsäure umgibt, derart, daß die zu verkapselnde Peroxycarbonsäure zumindest im wesentlichen vollständig von der Kapselhülle umschlossen ist, so daß die Peroxycarbonsäure zumindest im wesentlichen nicht in direktem Kontakt in bezug auf das Umgebungsmilieu, insbesondere Dispersionsmittel, steht, d.h. die zu verkapselnde Peroxycarbonsäure liegt in dem erfindungsgemäßen Kapselsystem vorzugsweise als Kernmaterial vor, welches von der mehrschichtigen, mindestens zwei Hüllschichten umfassenden Kapselhülle umgeben ist.

[0077] Für weitere Einzelheiten in bezug auf das erfindungsgemäße Kapselsystem kann auf obige Ausführungen zu dem erfindungsgemäßen Verfahren verwiesen werden, welche für das erfindungsgemäße Kapselsystem entsprechend gelten.

[0078] Bei dem erfindungsgemäßen Kapselsystem beträgt der Anteil der jeweiligen Hüllschicht der Kapselhülle 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Kapselsystem. Dabei kann der Anteil der gesamten, die jeweiligen Hüllschichten umfassenden Kapselhülle bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf das Kapselsystem, betragen. Das Molekulargewicht des Polyelektrolyten in den jeweiligen Hüllschichten sollte ≥ 1.000 , vorzugsweise ≥ 10.000 , bevorzugt ≥ 15.000 betragen. Der Gehalt an organischer Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, beispielsweise PAP, beträgt ≥ 30 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 40 Gew.-%, bevorzugt ≥ 50 Gew.-%, bezogen auf das Kapselsystem.

[0079] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann die Freisetzung der zu verkapselnden Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, beispielsweise PAP, aus dem Kapselsystem bei der Anwendung insbesondere in einer Waschflotte erfolgen. Dabei kann die Freisetzung insbesondere durch An- bzw. Auflösen, Dispergieren bzw. Solubilisieren der Hüllschichten, beispielsweise durch Erhöhung des pH-Wertes bzw. Tensidreaktivierung, insbesondere Tensidwirkung, und Einwirkung der Waschmechanik in der Waschflotte, erfolgen. Wenn es sich z.B. um ein Wasch- oder Reinigungsmittelkonzentrat handelt, welches das erfindungsgemäße Kapselsystem sowie Tenside in inaktivierter Form (z.B. durch Aussalzen beispielsweise mit Natriumsulfat bzw. in Form von Flüssigkristallen) enthält, so werden bei Verdünnung dieses Konzentrats im Rahmen der Anwendung in der Waschflotte die Tenside aus ihrer inaktivierten bzw. ausgesalzenen Form in ihre aktive Form überführt, so daß die auf diese Weise aktivierten Tenside die Hüllschichten bzw. Kapselhülle an- bzw. auflösen, dispergieren bzw. solubilisieren können. Beim Verdünnen in der Waschflotte tritt gleichzeitig ein pH-Wert-Sprung ein, so daß die Löslichkeit der Peroxycarbonsäure deutlich zunimmt. Die Freisetzung der Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure (PAP), aus dem Kapselsystem kann in der Waschflotte auch durch osmotische Prozesse und/oder Diffusionsvorgänge erfolgen. So können beispielsweise Wassermoleküle entlang des Konzentrationsgradienten durch die semipermeable, d.h. für Wasser permeable und für Diperoxycarbonsäure impermeable Kapselhülle in den Kernbereich des Kapselsystems diffundieren und dort bei einem entsprechenden pH-Wert der Waschflotte, insbesondere bei einem pH-Wert ≥ 7 , zu einem An- bzw. Auflösen der Peroxycarbonsäure führen. Ohne sich auf eine Theorie festlegen zu wollen, kann hierdurch ein hoher osmotischer Druck in der Kapsel generiert werden, der sozusagen zu einem Aufplatzen der Kapselhülle mit einhergehender Freisetzung der Peroxycarbonsäure in der Waschflotte führen kann. Ohne sich auf eine Theorie festlegen zu wollen, kann ein An- bzw. Auflösen der Kapselhülle bzw. der Hüllschichten durch eine Erhöhung des pH-Wertes in der Waschflotte dadurch erfolgen, daß – wie bereits angeführt – kationische Polyelektrolyte bzw. kationische Tenside, deren elektrische Ladung von dem pH-Wert abhängt, neutralisiert werden und somit die Kapselhülle leichter an- bzw. aufgelöst werden kann. Schließlich sind auch mechanische Vorgänge von Bedeutung, z.B. mechanische Zerstörung des Kapselsystem durch die in der Waschflotte befindlichen Wäschestücke bzw. durch Kontakt mit der Waschtrommel. Insbesondere ist auch eine Kombination der einzelnen vorgenannten Prozesse in Bezug auf die Freisetzung der Peroxycarbonsäure aus den erfindungsgemäßen Kapselsystemen möglich.

[0080] Das erfindungsgemäße Kapselsystem weist zahlreiche Verwendungsmöglichkeiten auf. So kann das erfindungsgemäße Kapselsystem – gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung – in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln, Zahnpflegemitteln, Haarfärbemitteln und für Entfärbungs- bzw. Bleichmittelzusammensetzungen für technische Anwendungen eingesetzt wer-

den.

[0081] In diesem Zusammenhang kann das erfindungsgemäße Kapselsystem auch als "Delivery-System" zur kontrollierten Freisetzung von Peroxycarbonsäuren eingesetzt werden, wobei die Freisetzung der Peroxycarbonsäure insbesondere durch die Zusammensetzung bzw. durch die Anzahl der die Peroxycarbonsäure zumindest im wesentlichen umgebenden Hüllschichten kontrolliert werden kann. Unter Zusammensetzung wird hierbei erfindungsgemäß insbesondere die Art und/oder Menge des entsprechenden Polyelektrolyten bzw. des entsprechenden ionischen Tensids in der jeweiligen Hüllschicht verstanden. Dabei kann eine Steuerung der Freisetzung der Peroxycarbonsäure insbesondere über die Wasserlöslichkeit der als solche bzw. der Wasserlöslichkeit in Abhängigkeit von dem pH-Wert des Dispersionsmittels in Bezug auf die jeweilige Hüllschicht erfolgen. Eine weitere Modifikationsmöglichkeit stellt die Aufbringung einer zusätzlichen Hülle ("Coating") auf das erfindungsgemäße Kapselsystem dar.

[0082] Das erfindungsgemäße Kapselsystem kann insbesondere als "Delivery-System" verwendet werden, bei dem die Peroxycarbonsäuren über einen großen Zeitraum durch eine verlängerte bzw. verzögerte Freisetzung abgegeben werden ("Sustained-release-Effekt").

[0083] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung – sind Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere flüssige Wasch- und Reinigungsmittel, Zahnpflegemittel, Haarpflegemittel, Färbungs- bzw. Bleichmittelzusammensetzung für technische Anwendungen, welche das erfindungsgemäße, mit mindestens einer organischen Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, beladene mehrschichtige Kapselsystem enthalten.

[0084] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, welche das erfindungsgemäße Kapselsystem enthalten, sind sowohl im Haushalts- als auch im Industriebereich einsetzbar. Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln um flüssige Wasch- und Reinigungsmittel, welche das erfindungsgemäße Kapselsystem enthalten.

[0085] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können zur Reinigung harter Oberflächen und/oder weicher, insbesondere textiler Oberflächen verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere als Geschirrspülmittel, Allzweckreiniger, Badreiniger, Fußbodenreiniger, Autoreiniger, Glasreiniger, Möbelpflegemittel bzw. -reiniger, Fassadenreiniger, Waschmittel oder dergleichen verwendet werden, besonders bevorzugt als Waschmittel. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel vorzugsweise zur Reinigung von Fasern, Textilien, Teppichen und dergleichen geeignet.

[0086] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel enthalten neben dem erfindungsgemäßen Kapselsystem an sich übliche Inhaltsstoffe bzw. Bestandteile (z.B. Tenside, Duftstoffe, Farbstoffe, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Geruchsstoffe bzw. Builder, pH-Wert-Einstellmittel, andere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Silberschutzmittel, schmutzabweisende Substanzen, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Desintegrationshilfsmittel, Verdickungsmittel, Entschäumer bzw. Schauminhibitoren, Komplexbildner für Schwermetalle, schmutzabweisende Substanzen bzw. Soil-Repellents, Farbübertragungsinhibitoren, Lösungsmittel, optische Aufheller und/oder weitere übliche Inhaltsstoffe etc.), wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf die Kompatibilität der einzelnen Inhaltsstoffe bzw. Bestandteile sowohl untereinander als auch im Hinblick auf das erfindungsgemäße Kapselsystem bzw. die darin verkapselten Peroxycarbonsäuren geachtet werden sollte, was durch gezielte Auswahl der Inhaltsstoffe bzw. Bestandteile und/oder ihrer jeweiligen Mengenverhältnisse realisiert wird. Auf diese Weise kann eine unerwünschte Wechselwirkung dieser Inhaltsstoffe bzw. Bestandteile mit dem erfindungsgemäßen Kapselsystem bzw. den darin eingelagerten Peroxycarbonsäuren vermieden werden. Wie im folgenden noch näher ausgeführt, kann durch die gezielte Auswahl bestimmter Inhaltsstoffe bzw. Bestandteile und/oder deren Mengenverhältnisse ein stabilisierender Effekt in Bezug auf das erfindungsgemäße Kapselsystem bzw. die darin verkapselten Peroxycarbonsäuren bewirkt werden.

[0087] Ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, umfaßt beispielsweise die folgenden Inhaltsstoffe:

- (i) mit mindestens einer organischen Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, beladenes Kapselsystem gemäß der vorliegenden Erfindung, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%; und/oder
- (ii) Tenside, insbesondere kationische und/oder anionische Tenside, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, und/oder nichtionische Tenside, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%; und/oder
- (iii) gegebenenfalls Elektrolyte, insbesondere anorganische und/oder organische Salze, vorzugsweise Na-

triumsulfat, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%; und/oder

(iv) gegebenenfalls Komplexbildner, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe von Chinolin und/oder seinen Salzen, Alkalimetallpolyphosphonaten, Picolinsäure und Dicolinsäure, Mono- oder Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), Azacycloheptandiphosphonat (AHP), Nitrilotriessigsäure (NTA), Citrat und/oder kurzkettige Dicarbonsäuren, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-%; und/oder

(v) gegebenenfalls Enzyme, gegebenenfalls zusammen mit Enzymstabilisatoren, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%; und/oder

(vi) gegebenenfalls Builder, insbesondere Fettsäuren und/oder Citronensäure und/oder Citrat, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 15 Gew.-%; und/oder

(vii) gegebenenfalls Duftstoffe, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-%; und/oder

(viii) gegebenenfalls Hilfsstoffe, wie Entschäumer, pH-Regulatoren, Rheologiemodifikatoren (Verdicker), Lösungsmittel, Farbstoffe; und/oder

(ix) gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe, wie Aufheller etc.; und/oder

(x) Wasser;

wobei sämtliche Gewichtsangaben auf das Wasch- bzw. Reinigungsmittel bezogen sind.

[0088] Bei den erfindungsgemäßen Wasch- bzw. Reinigungsmitteln, insbesondere flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln, können die Tenside in der Wasch- und Reinigungsmittelformulierung inaktiviert sein, insbesondere durch Aussalzen, d.h. Induzierung einer Phasentrennung in eine tensidarme, kontinuierliche Phase und eine vorzugsweise lamellare, im allgemeinen hochviskose, kristalline oder flüssigkristalline tensidreiche Phase, vorzugsweise durch Einbringen einer Sulfatverbindung, besonders bevorzugt Natriumsulfat, in die Wasch- oder Reinigungsmittelformulierung. Dabei wird in der Wasch- oder Reinigungsmittelformulierung insbesondere ein Auf- und/oder Anlösen des Kapselsystems bzw. der organischen Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, zumindest weitgehend verhindert bzw. unterbunden. Erfindungsgemäß wird unter dem Begriff "kontinuierliche Phase" das Dispersionsmittel mit den darin gelösten Bestandteilen oder Inhaltsstoffen (z.B. Salze, Tenside etc.) verstanden. Erfindungsgemäß bevorzugt ist das Dispersionsmittel Wasser.

[0089] In diesem Zusammenhang konnte die Anmelderin zeigen, daß organische Peroxycarbonsäuren, insbesondere PAP, in Gegenwart von aktiven Tensiden (d.h. sich in freier und/oder micellarer Form in der Wasch- oder Reinigungsmittelformulierung befindlichen Tensiden) schnell zersetzt werden, da die Peroxycarbonsäuren durch die Tenside verstärkt gelöst werden und in diesem gelösten Zustand äußerst instabil sind. Dabei führen insbesondere nichtionische Tenside (Niotenside), beispielsweise auf Basis von Alkylpolyglykolether, zu einer beschleunigten Zersetzung der Peroxycarbonsäuren. Durch die Zugabe von Sulfat werden die Tenside zumindest teilweise inaktiviert, was insbesondere durch Aussalzen geschieht, wobei die Tenside aus der insbesondere micellaren, aktiven Form in eine vorzugsweise lamellare, kristalline oder flüssigkristalline Form (Kristall- oder Flüssigkristallbildung) überführt werden. Diese Flüssigkristalle selbst, die beispielsweise durch Zentrifugation abgetrennt werden können, sollen eine hohe Viskosität aufweisen. Ferner sollte der Gehalt an freien Tensiden in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen bzw. in der kontinuierlichen Phase der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen allenfalls 1 betragen.

[0090] Die Sulfatkonzentration in dem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel sollte derart gewählt sein, daß bei der Anwendung des Wasch- oder Reinigungsmittels in der Waschflotte die Tenside wieder in aktiver Form vorliegen, was beispielsweise durch einen Verdünnungseffekt beim Eintragen des Wasch- oder Reinigungsmittels in die Waschflotte erreicht werden kann. Insbesondere sollte die Konzentration so gewählt sein, daß – wie zuvor erwähnt – in der kontinuierlichen Phase des nichtverdünnten Wasch- oder Reinigungsmittels weniger als 1% gelöstes Tensid vorliegt und bei Temperaturabsenkung, insbesondere bei Temperaturabsenkungen bis auf 0°C, keine Auskristallisation des Sulfats stattfindet.

[0091] Da insbesondere nichtionische Tenside hinsichtlich der Stabilität von Peroxycarbonsäure problematisch sind, weisen die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel ein entsprechend angepaßtes bzw. optimiertes Niotensid/geladenes Tensidverhältnis auf. Dabei sollte der Gehalt an Alkylpolyglykolethern möglichst gering sein.

[0092] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel, zumindest im wesentlichen keine Halogenidionen, insbesondere Chloridionen, aufweisen. Vorzugsweise beträgt die Menge an Halogenidionen, insbesondere keine Chloridionen, höchstens 500 ppm, vorzugsweise höchstens 100 ppm, besonders bevorzugt höchstens 30

ppm. Denn die Anmelderin hat überraschenderweise herausgefunden, daß eine hohe Halogenid-, insbesondere Chloridionenkonzentration, wie sie beispielsweise in herkömmlichen Wasch- und Reinigungsmitteln infolge von Verunreinigungen mancher Roh- bzw. Inhaltsstoffe üblich ist, zu einem verstärkten Abbau von Peroxycarbonsäuren führt. Somit kann eine Verringerung der Halogenid-, insbesondere Chloridionenkonzentration, zu einem verminderten Abbau der Peroxycarbonsäure führen. Eine geringe Chloridionenkonzentration kann erfindungsgemäß insbesondere durch den Einsatz von Sulfat-, Methylsulfat-, Phosphat-, Tosylat- oder Cumolsulfonatverbindungen, insbesondere in Bezug auf die Tenside der Wasch- oder Reinigungsmittelformulierung, erreicht werden. Ferner sollten Roh- bzw. Inhaltsstoffe ausgewählt werden, die einen besonders geringen Chloridgehalt aufweisen (z.B. Verwendung von im wesentlichen halogenidfreien Komponenten, so z.B. halogenidfreien Tensiden, halogenidfreien Phosphonaten etc.).

[0093] Weiterhin sollten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel einen pH-Wert von höchstens 7, insbesondere einen pH-Wert von 3,5 bis 7, vorzugsweise von 4,0 bis 6,5, besonders bevorzugt von 4,5 bis 6, aufweisen. Denn Bleichmittel auf Basis von Peroxycarbonsäuren, wie PAP, können überraschenderweise in einer sauren Umgebung, insbesondere bei einem pH-Wert $\leq 3,5$, relativ wirkungsvoll stabilisiert werden, wohingegen bei neutralen oder alkalischen pH-Werten eine relativ schnelle Zersetzung von Peroxycarbonsäuren, wie PAP, stattfindet. Die Herabsetzung des pH-Wertes in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln kann beispielsweise durch Zugabe saurer Salze erfolgen. Bevorzugt sind Bisulfate und/oder Bicarbonate oder organische Polycarbonsäuren, die z.B. gleichzeitig auch als Buildersubstanzen eingesetzt werden können. Ferner können die als Komplexbildner eingesetzten Phosphonate als Phosphonsäuren eingearbeitet werden und anschließend der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von Alkalien eingestellt werden.

[0094] Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel weisen einen optimierten Citronensäure- bzw. Citratgehalt auf. Wie die Anmelderin herausgefunden hat, kann Citronensäure bzw. Citrat zu einem Abbau von Peroxycarbonsäuren, insbesondere PAP, führen. Dennoch kann es gegebenenfalls erforderlich sein, Citronensäure bzw. Citrate in dem Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. in dem Dispersionsmittel für die erfindungsgemäßen Kapseln einzusetzen (zum Beispiel als Builder und/oder als Komplexbildner). Die verwendeten Mengen sollten dabei jedoch nicht zu hoch sein und in Bezug auf die Peroxycarbonsäuren, insbesondere PAP, angepaßt sein.

[0095] Zudem kann das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel mindestens einen Komplexbildner enthalten, der insbesondere ausgewählt sein kann aus der Gruppe von Chinolin und/oder seinen Salzen, Mono- oder Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethyliden-1,2-diphosphonsäure (HEDP), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) Azacycloheptandiphosphonat (AHP), Nitrilotriessigsäure (NTA), Citrat und/oder kurzkettige Dicarbonsäuren. Weitere Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Komplexbildner für Schwermetalle sind z.B. Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und Aminopolypolyphosphonsäuren. Diese Komplexbildner werden erfindungsgemäß eingesetzt, um Schwermetallionen, die insbesondere als Katalysatoren von Oxidationsprozessen fungieren und somit zu einem Abbau von Peroxycarbonsäuren, wie PAP, führen können und die beispielsweise über Wasserleitungen oder metallische Bauteile der Produktionsanlagen oder auch über Roh- bzw. Inhaltsstoffe in Spuren in das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel eingetragen werden können, wirkungsvoll zu inaktivieren bzw. zu binden.

[0096] Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel gegebenenfalls mindestens ein wassermischbares Lösemittel mit einem für die organische Peroxycarbonsäuren geringen Lösungsvermögen enthalten, wie vorzugsweise Glycerin.

[0097] Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel gegebenenfalls mindestens eine Katalase enthalten, um gegebenenfalls durch Umsetzung der Peroxycarbonsäure mit Wasser entstehendes Wasserstoffperoxid wirkungsvoll aus der kontinuierlichen Phase des Produktes, insbesondere der Wasch- und Reinigungsmittelformulierung, zu entfernen, so daß insbesondere dort gegebenenfalls vorhandene Enzyme wirkungsvoll vor Oxidationsprozessen, die gegebenenfalls zu einem Aktivitätsverlust der Enzyme führen können, geschützt werden.

[0098] Weiterhin sollte die erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformulierung derart gestaltet sein, daß sie das erfindungsgemäße Kapselsystem insbesondere im wesentlichen nicht an- bzw. auflöst. Im allgemeinen sollten die Komponenten, welche in dem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt werden, derart ausgewählt sein, daß sie zumindest im wesentlichen kompatibel in Bezug auf das erfindungsgemäße Kapselsystem sind, d.h. es sollten insbesondere in dem Wasch- oder Reinigungsmittel selbst, insbesondere in dem Zeitraum vor seiner Anwendung (Lagerzeit), keine unerwünschten chemischen Reaktio-

nen, wie insbesondere Abbau-, Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen und/oder Hydrolysereaktionen, zwischen diesen Komponenten und dem Kapselsystem auftreten, welche zu einem vorzeitigen Abbau und einem Aktivitätsverlust der Peroxycarbonsäure führen.

[0099] Gleichzeitig sollte gewährleistet sein, daß in der Wasch- oder Reinigungsformulierung selbst keine Freisetzung der Peroxycarbonsäure erfolgt, insbesondere eine Abtrennung bzw. eine An- oder Auflösung der Kapselhülle bzw. der Hüllschichten nicht stattfindet bzw. die Peroxycarbonsäure sich aufgrund der osmotischen Verhältnisse nicht löst bzw. aus dem Kapselsystem diffundiert. Dies kann erfindungsgemäß in der Wasch- oder Reinigungsformulierung beispielsweise durch Zugabe von Sulfat in Kombination mit Wasser als Lösemittel, wodurch eine Erhöhung des osmotischen Drucks in der Wasch- oder Reinigungsformulierung erreicht wird, gewährleistet werden. Weiterhin sollte der pH-Wert der Wasch- oder Reinigungsformulierung im sauren Bereich liegen, insbesondere wie zuvor definiert, so daß die Peroxycarbonsäure, beispielsweise PAP, wenig löslich ist und andererseits gegebenenfalls vorhandene Hüllschichten des Kapselsystems mit von dem pH-Wert abhängigen kationischen Tensiden bzw. kationischen Polyelektrolyten, insbesondere wie oben definiert, protoniert vorliegen und daher eine nur geringe Wasserlöslichkeit aufweisen.

[0100] Die vorliegende Erfindung weist gegenüber dem Stand der Technik eine Reihe von Vorteilen auf: Die Ausbildung der Kapselhülle bzw. der Hüllschichten erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgrund von physikalisch-chemischen bzw. physikalischen Wechselwirkungen, so daß für die Ausbildung der Kapselstruktur keine Polymerisationsschritte, insbesondere radikalische Polymerisationsschritte, notwendig sind, wie dies in einigen Verfahren des Standes der Technik der Fall ist. Derartige Polymerisationen führen häufig zur Zersetzung des Aktiv- und/oder Wirkstoffs, insbesondere der empfindlichen Peroxycarbonsäure. Durch die vorliegende Erfindung wird somit ein auf die chemisch empfindlichen Peroxycarbonsäuren ausgerichtetes Verkapselungsverfahren bereitgestellt.

[0101] Des weiteren hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß es ein mit Peroxycarbonsäuren, insbesondere Imidoperoxycarbonsäuren, beladenes mehrschichtiges Kapselsystem bereitstellt, das hinsichtlich seiner Größe und seines Wirkstoffgehalts weit variiert bzw. maßgeschneidert werden kann, so daß eine individuelle Anpassung an die jeweiligen Anforderungen, insbesondere in bezug auf die Wasch- und Reinigungsmittel, erfolgen kann.

[0102] In diesem Zusammenhang ist es insbesondere vorteilhaft, daß sowohl die Anzahl der Kapselhüllen als auch die Zusammensetzung der entsprechenden Hüllen in einem weiten Bereich variiert werden kann, so daß es im Rahmen der vorliegenden Erfindung ermöglicht wird, die zu verkapselnde Peroxycarbonsäure einerseits mit einer hohen Lagerstabilität, insbesondere in bezug auf den Zeitraum vor ihrer Anwendung in der Waschflotte, zu versehen und andererseits eine gute Freisetzung der Peroxycarbonsäure während des Waschvorganges in der Waschflotte zu erreichen. Durch die Einstellbarkeit des Wirkstoff/Hülle-Verhältnisses wird eine effektive Dosierung des Wirkstoffes, d.h. der Peroxycarbonsäure, im Hinblick auf die entsprechende Anwendung möglich; dabei zeichnet sich das erfindungsgemäße Kapselsystem durch einen hohen Gehalt an Peroxycarbonsäure aus.

[0103] Durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren und das auf diese Weise erhältliche Kapselsystem ist gewährleistet, daß das erfindungsgemäße Kapselsystem einerseits aus wäßrigen Lösungen bzw. Dispersionen heraus aufgebracht werden kann und andererseits das Kapselsystem in einer wasserhaltigen flüssigen Formulierung, wie beispielsweise einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel, nicht an- bzw. aufgelöst wird. Dabei ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines solchen Kapselsystems praktikabel und im industriell-technischen Maßstab realisierbar.

[0104] Weiterhin kann durch die gezielte Modifizierung der Kapselhülle, insbesondere durch die Zugabe von Komplexbildnern für Schwermetallionen, eine weitere Verbesserung des Schutzes der Peroxycarbonsäure und damit einhergehend eine weitere Erhöhung ihrer Lagerstabilität erreicht werden. Weitere Modifikationen der Kapselhülle, beispielsweise die Zugabe von Weichmachern, führt zu einer hervorragenden Anpassungsfähigkeit des erfindungsgemäßen Kapselsystems im Hinblick auf die jeweilige Anwendung.

[0105] Im Gegensatz zu Verkapselungssystemen, die beispielsweise auf Wachsen basieren, enthält das erfindungsgemäße Kapselsystem keine störenden Kapselhüllen, die innerhalb des Waschprozesses zu unerwünschten Rückständen auf der Wäsche führen. Denn obwohl die Grenzschichten zwischen den jeweiligen Hüllschichten im wesentlichen wasserunlöslich ausgebildet sein können, konnte die Anmelderin zeigen, daß sich unter Waschbedingungen keine nennenswerten Rückstände auf der Wäsche bilden.

[0106] Das erfindungsgemäße Kapselsystem weist den entscheidenden Vorteil auf, daß es gegenüber Systemen des Standes der Technik über eine deutliche Erhöhung der Lagerstabilität und damit auch nach längerer Zeit über eine hohe Bleichaktivität verfügt.

[0107] Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Kapselsystem zur Einarbeitung bzw. Anwendung in Tenside enthaltenden Systemen, beispielsweise tensidischen (tensidhaltigen) Dispersionen für flüssige Wasch- und Reinigungsmittel. Dies ist ein besonderer Vorteil, da die unverkapselten bzw. ungeschützten Peroxycarbonsäuren, insbesondere PAP, in Gegenwart von Tensiden nicht stabil sind und rasch zersetzt werden, so daß ihr Einsatz in tensidhaltigen flüssigen, insbesondere wäßrigen Medien bislang nicht möglich bzw. allenfalls sehr beschränkt möglich war. Der stabilisierende Effekt des Kapselsystems, der zusätzlich mit einer gewünschten kontrollierten Freisetzung der verkapselten Peroxycarbonsäure verbunden ist, kann in synergistischer Weise dadurch gesteigert werden, daß das Medium, in dem sich die erfindungsgemäßen Gelkapseln befinden, derart eingestellt wird, daß es eine zusätzliche Stabilisierung in bezug auf die Peroxycarbonsäuren liefert, insbesondere durch Inaktivierung der Tenside, Optimierung bzw. Absenkung des pH-Wertes, Reduzierung des Halogenidgehaltes, Verwendung eines Lösemittels mit geringem Lösungsvermögen in bezug auf Peroxycarbonsäuren und dergleichen.

[0108] Das erfindungsgemäße Kapselsystem läßt sich insbesondere in flüssige Wasch- und Reinigungsmittel stabil einarbeiten. Eine zusätzliche Verhinderung bzw. Verringerung von Sedimentationsprozessen kann beispielsweise durch geeignete, dem Fachmann an sich bekannte Verdickersysteme erreicht werden. Es verfügt dort über eine hohe Lagerstabilität und kann auch noch nach größeren Zeiträumen die Peroxycarbonsäure wirkungsvoll freisetzen.

[0109] Das erfindungsgemäße Kapselsystem ist in der erfindungsgemäßen Konfektionierungsform mit üblichen verfahrenstechnischen Möglichkeiten im technischen Maßstab herstellbar. Insbesondere können die einzelnen Hüllschichten direkt aufeinander aufgebracht werden, ohne daß zuvor nichtadsorbiertes Material im Rahmen eines aufwendigen Prozesses entfernt werden muß.

[0110] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens können Schichtdicken in einem großen Bereich ausgebildet werden, die signifikant dicker sind als eine molekulare Schicht, so daß eine aufeinanderfolgende bzw. alternierende Abfolge von komplexierten und nichtkomplexierten Grenzschichten resultiert. Hieraus resultieren besonders positive Eigenschaften des erfindungsgemäßen Kapselsystems hinsichtlich der Lagerung und Freisetzung der Peroxycarbonsäure.

[0111] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, welche das erfindungsgemäße Kapselsystem enthalten, weisen aufgrund ihrer zuvor angeführten, aufeinander abgestimmten und synergistisch wirkenden Modifikationen, d.h. Anpassung der Formulierung, wie insbesondere geringer Halogenidgehalt, Optimierung des pH-Wertes, Zugabe von Komplexbildnern, speziellen Lösemitteln (z.B. Glycerin) und/oder Enzymen (z.B. Katalase), Inaktivierung der Tenside, gegenüber dem Stand der Technik erhebliche Vorteile auf, da in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Kapselsystem der Abbau der empfindlichen Bleichmittel auf Peroxycarbonsäurebasis deutlich vermindert wird.

[0112] Weitere Ausgestaltungen, Abwandlungen und Variationen sowie Vorteile der vorliegenden Erfindung sind für den Fachmann beim Lesen der Beschreibung ohne weiteres erkennbar und realisierbar, ohne daß er dabei den Rahmen der vorliegenden Erfindung verläßt.

[0113] Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele verdeutlicht, welche die Erfindung jedoch keinesfalls beschränken:

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1:

[0114] In einer Labor-Wirbelschichtanlage (Aeromatic®) wurden 300 g Eureco® W (72% PAP-Gehalt) vorgelegt. Bei einer Zulufttemperatur von 50°C wurden darauf 150 ml Luviquat Care® (Polykation) aufgesprüht, das mit 1% Sequion® 10H60 versetzt war. Nach Trocknen wurden 100 ml Sokalan® CP 45 (Polyanion), wiederum versetzt mit 1% Sequion® 10H60, aufgesprüht. In gleicher Weise wurde eine dritte und eine vierte Schicht aufgesprüht. Das erhaltene Kapselsystem (Compound) wurde entnommen und auf eine Teilchengröße von 200 bis 2.000 µm abgesiebt. Es wies einen Aktivstoffgehalt (PAP) von 61% auf.

Beispiel 2:

[0115] Im folgenden Beispiel wird gezeigt, wie die erfindungsgemäße Konfektionierung die PAP-Stabilität in einer tensidhaltigen Flüssigformulierung erhöht: Das Kapselsystem aus Beispiel 1 wurde in eine Flüssigformulierung folgender Zusammensetzung gebracht:

LAS (Maranil® A 55)	22,5%
Dehydol® LT 7 (Fa. Cognis)	4%
Sequion® 10H60 (Fa. Polygon Chemie AG)	1%
Natriumsulfat	12,5%
Paraffin-Entschäumer	0,6%
Xanthan-Gummi	1%
Kapselsystem aus Beispiel 1	4%
Wasser	ad 100%

[0116] Der pH-Wert dieser Formulierung ist aufgrund des Phosphonats (Sequion® 10H60) stark sauer. Er wurde mit Natronlauge auf 5,0 eingestellt. Das Produkt wurde bei einer Temperatur von 40°C eingelagert. Als Vergleichsbeispiel diente dieselbe Flüssigrezeptur, in der unkonfektioniertes Eureco® W eingelagert wurde. Nach einer Woche betrug der Aktivsauerstoffverlust der erfindungsgemäßen Rezeptur nur 1%. Im Vergleichsbeispiel war 15% des PAP abgebaut. Nach zwei Wochen wies die erfindungsgemäße Formulierung einen Verlust von nur 5% auf. Im Vergleichsbeispiel sank der Gehalt um 25% ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mit mindestens einer organischen Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, beladenen mehrschichtigen Kapselsystems, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf eine in Form fester Teilchen vorliegende organische Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, aufeinanderfolgend mindestens zwei voneinander verschiedene Hüllschichten jeweils auf Basis mindestens eines Polyelektrolyten und/oder ionischen Tensids aufgebracht werden, so daß ein Kapselsystem resultiert, welches mindestens eine organische Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, in einer mehrschichtigen Kapselhülle aus mindestens zwei Hüllschichten umfaßt.

2. Verfahren zur Herstellung eines mit mindestens einer organischen Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, beladenen mehrschichtigen Kapselsystems, insbesondere nach Anspruch 1, umfassend die folgenden Verfahrensschritte:

(a) Aufbringen einer mindestens einen ersten Polyelektrolyten und/oder mindestens ein erstes ionisches Tensid (I) enthaltenden Lösung und/oder Dispersion auf mindestens eine in Form fester Teilchen vorliegende organische Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, so daß die Peroxycarbonsäure von einer ersten Hüllschicht auf Basis des ersten Polyelektrolyten und/oder des ersten ionischen Tensids (I) zumindest im wesentlichen vollständig umhüllt bzw. beschichtet wird; dann

(b) Aufbringen mindestens einer einen zweiten Polyelektrolyten und/oder mindestens ein zweites ionisches Tensid (II) enthaltenden Lösung und/oder Dispersion auf die in Verfahrensschritt (a) erhaltene erste Hüllschicht, wobei der zweite Polyelektrolyt und/oder das zweite ionische Tensid (II) von dem ersten Polyelektrolyten und/oder ersten ionischen Tensid (I) verschieden, insbesondere entgegengesetzt geladen ist, so daß eine zweite Hüllschicht auf Basis des zweiten Polyelektrolyten und/oder des zweiten ionischen Tensids (II) auf die in Verfahrensschritt (a) erhaltene erste Hüllschicht aufgebracht wird, wobei die zweite Hüllschicht die erste Hüllschicht zumindest im wesentlichen vollständig umhüllt bzw. beschichtet und die beiden Hüllschichten in direktem Kontakt zueinander sind; dann

(c) gegebenenfalls Aufbringen mindestens einer weiteren Hüllschicht, insbesondere einer dritten, vierten etc. Hüllschicht, wobei die die Hüllschicht(en) ausbildenden Polyelektrolyte und/oder ionischen Tenside derart ausgewählt werden, daß jeweils unmittelbar aneinandergrenzende Hüllschichten voneinander verschiedene, insbesondere entgegengesetzt geladene Polyelektrolyte und/oder entgegengesetzt geladenen ionische Tenside umfassen oder hieraus bestehen; anschließend

(d) gegebenenfalls Aufbereiten, insbesondere Trocknen und/oder Aufreinigen und/oder Klassieren, insbesondere Sieben, des erhaltenen Kapselsystems.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Peroxycarbonsäure ausgewählt ist aus organischen Mono- und Diperoxycarbonsäuren, insbesondere Dodekandiperoxysäure oder vorzugsweise Imidoperoxycarbonsäuren, besonders bevorzugt 6-Phthalimidoperoxycapronsäure (6-Phthalimidoperoxyhexansäure, PAP), und/oder daß die Peroxycarbonsäure bei Atmosphärendruck einen Schmelz-

punkt oberhalb von 25°C, insbesondere oberhalb von 35°C, vorzugsweise oberhalb von 45°C, bevorzugt oberhalb von 50°C, besonders bevorzugt oberhalb von 100°C, aufweist.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyelektrolyt und/oder das ionische Tensid der in Verfahrensschritt (a) erhaltenen ersten Hüllschicht und der gegebenenfalls in Verfahrensschritt (c) erhaltenen dritten, fünften etc. Hüllschicht vorzugsweise eine positive Nettoladung aufweist, insbesondere wobei die erste Hüllschicht durch ein kationisches Tensid oder einen kationischen Polyelektrolyten, vorzugsweise durch ein kationisches Tensid, gebildet wird und die gegebenenfalls vorhandene dritte, fünfte etc. Hüllschicht durch einen kationischen Polyelektrolyten (Polykation) gebildet wird, und/oder daß der Polyelektrolyt und/oder das ionische Tensid der in Verfahrensschritt (b) erhaltenen zweiten Hüllschicht und der gegebenenfalls in Verfahrensschritt (c) erhaltenen vierten, sechsten etc. Hüllschicht vorzugsweise eine negative Nettoladung aufweist, insbesondere wobei der Polyelektrolyt der zweiten und gegebenenfalls vierten, sechsten etc. Hüllschicht ein anionischer Polyelektrolyt (Polyanion) ist und/oder daß die äußerste Hüllschicht vorzugsweise mindestens einen anionischen Polyelektrolyten aufweist oder hieraus besteht.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Hüllschicht vorzugsweise mindestens ein ionisches Tensid, besonders bevorzugt mindestens ein kationisches Tensid, umfaßt und/oder daß die zweite Hüllschicht und die gegebenenfalls dritte, vierte etc. Hüllschicht mindestens ein ionisches Tensid oder eine Mischung aus mindestens einem Polyelektrolyten mit mindestens einem ionischen Tensid, wobei der mindestens eine Polyelektrolyt und das mindestens eine ionische Tensid eine gleichartige Nettoladung aufweisen, und besonders bevorzugt mindestens einen Polyelektrolyten umfaßt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Tensid, insbesondere der ersten Hüllschicht, ausgewählt ist aus quaternären Ammoniumsalzen, deren Ammoniumrest der allgemeinen Formel $R^1R^2R^3N^+$ entspricht, wobei die Reste R^1 , R^2 und R^3 , identisch oder verschieden, ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkyl-, Alkylen- oder Alkinylnylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, darstellen, und/oder daß das kationische Tensid insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe von Alkyldimethylammoniumtensiden, N-Alkylpyridiniumsalzen und Esterquats, insbesondere wobei das kationische Tensid keine Halogenidionen, insbesondere keine Chloridionen, enthält oder zumindest im wesentlichen halogenidfrei, insbesondere chloridfrei, ist und vorzugsweise ausgewählt ist aus Methylsulfat-, Sulfat-, Phosphat-, Tosylat- oder Cumolsulfonatverbindungen.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Polyelektrolyt, insbesondere der ersten Hüllschicht, mindestens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus quaternären Amin-, Imin- und Imidazolgruppen, umfaßt, und/oder daß der kationische Polyelektrolyt, insbesondere der ersten Hüllschicht, ausgewählt ist aus Aminoxiden, Pyridin-N-oxiden, vorzugsweise Polyvinylpyridin-N-Oxid, insbesondere wobei der kationische Polyelektrolyt keine Halogenidionen, insbesondere keine Chloridionen, enthält oder zumindest im wesentlichen halogenidfrei, insbesondere chloridfrei, ist.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der anionische Polyelektrolyt, insbesondere der zweiten, vierten etc. Hüllschicht, ein synthetischer anionischer Polyelektrolyt ist, ausgewählt aus der Gruppe von polymeren Sulfonsäuren, insbesondere Polystyrolsulfonsäuren und deren (partiellen) Salzen; vorzugsweise Polycarbonsäuren und deren (partiellen) Salzen, wie insbesondere Polyacrylsäure, Polymaleinsäure und deren Copolymeren, und/oder daß der anionische Polyelektrolyt ein polymeranalog sulfoniertes Polymer ist und/oder daß der anionische Polyelektrolyt ein natürliches anionisches Polymer ist, ausgewählt aus der Gruppe von Alginsäure, Xanthan und/oder derivatisierten natürlichen Polymeren, wie Carboxymethylcellulose.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der anionische Polyelektrolyt, insbesondere der zweiten, vierten etc. Hüllschicht, ein natürliches anionisches Polymer ist, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe von Alginat, Carboxymethylamylose, Carboxymethylcellulose, Carboxymethyldextran, Carageenan, Cellulosesulfat, Chondroitinsulfat, Chitosansulfat, Dextransulfat, Gummi Arabicum, Gummi Guar, Gummi Gellan, Heparin, Hyaluronsäure, Pektin, Xanthan und anionischen Proteinen, und/oder daß der Polyelektrolyt ein synthetischer anionischer Polyelektrolyt ist, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe von Polyacrylaten, anionischen Polyaminosäuren und deren Copolymeren, Polymaleinat, Polymethacrylat, Polystyrolsulfat, Polystyrolsulfonat, Polyvinylphosphat, Polyvinylphosphonat, Polyvinylsulfat, Polyacrylamidmethylpropansulfonat, Polylactat, Poly-(Butadien/Maleinat), Poly-(Ethylen/Maleinat),

Poly-(Ethacrylat/Acrylat) und Poly-(Glycerin/Methacrylat).

10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Polyelektrolyt, insbesondere der dritten, fünften etc. Hüllschicht, ein natürlicher kationischer Polyelektrolyt oder ein modifizierter, natürlicher kationischer Polyelektrolyt ist, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe von Chitosan, modifizierten Dextranen, wie diethylaminoethylmodifizierten Dextranen, Hydroxymethylcellulosetrimethylamin, Lysozym, Polylysin, Protaminsulfat, Hydroxyethylcellulosetrimethylamin und kationischen Proteinen, und/oder daß der kationische Polyelektrolyt ein synthetischer kationischer Polyelektrolyt ist, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe von Polyallylamin, Polyallylaminhydrosalzen, Polyaminen, Polyvinylbenzyltrimethylammoniumsalzen, Polybren, Polydiallyldimethylammoniumsalzen, Polyethylenimin, Polyimidazolin, Polyvinylamin, Polyvinylpyridin, Poly-(Acrylamid/Methacryloxypropyltrimethylammoniumsalzen), Poly-(Diallyldimethylammoniumsalzen/N-Isopropylacrylamid), Poly-(Dimethylaminoethylacrylat/Acrylamid), Polydimethylaminoethylmethacrylat, Polydimethylaminoepichlorhydrin, Polyethyleniminoepichlorhydrin, Polymethacryloxyethyltrimethylammoniumsalzen, Hydroxypropylmethacryloxyethyltrimethylammoniumsalzen, Poly-(Methyldiethylaminoethylmethacrylat/Acrylamid), Poly-(Methyl/Guanidin), Polymethylvinylpyridiniumsalzen, Poly-(Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat) und Polyvinylmethylpyridiniumsalzen, insbesondere wobei der kationische Polyelektrolyt im wesentlichen keine Halogenidionen, insbesondere keine Chloridionen, enthält oder zumindest im wesentlichen halogenidfrei, insbesondere chloridfrei, vorliegt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyelektrolyt ein amphiphiler Polyelektrolyt ist, ausgewählt aus der Gruppe von amphiphilen Block- und Randomcopolymeren mit partiellem Polyelektrolytcharakter.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Tensid, insbesondere der ersten, dritten, fünften etc. Hüllschicht, ein von dem pH-Wert, insbesondere von dem pH-Wert des Dispersionsmittels, abhängiges kationisches Tensid ist, insbesondere wobei das von dem pH-Wert abhängige kationische Tensid bei einem sauren pH-Wert, bevorzugt bei einem pH-Wert kleiner als 7, insbesondere bei einem pH-Wert kleiner als 6,5, vorzugsweise kleiner als 6, zumindest im wesentlichen protoniert und/oder kationisch vorliegt und/oder das von dem pH-Wert abhängige kationische Tensid bei einem neutralen oder alkalischen pH-Wert zumindest im wesentlichen deprotoniert und/oder elektrisch neutral vorliegt, und/oder daß der kationische Polyelektrolyt ein von dem pH-Wert, insbesondere von dem pH-Wert des Dispersionsmittels, abhängiger kationischer Polyelektrolyt ist, insbesondere wobei der von dem pH-Wert abhängige kationische Polyelektrolyt bei einem sauren pH-Wert, bevorzugt bei einem pH-Wert kleiner als 7, insbesondere bei einem pH-Wert kleiner als 6,5, vorzugsweise kleiner als 6, zumindest im wesentlichen protoniert und/oder kationisch vorliegt, und/oder insbesondere wobei der von dem pH-Wert abhängige kationische Polyelektrolyt mindestens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus Amino-, Imino-, Aminoxid-, Phosphinoxid- und Pyridin-N-oxidgruppen, vorzugsweise Aminoxid-, Phosphinoxid-, Pyridin-N-oxid- und Pyridiniumgruppen, aufweist.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in zwischen den jeweiligen Hüllschichten ausgebildeten Grenzschichten Grenzschicht-Komplexe, insbesondere in Form von Polykation/Polyanion-, Kationtensid/Polyanion-, Polykation/-Aniontensid- und/oder Aniontensid/Kationtensid-Komplexen, ausgebildet werden, insbesondere wobei die Grenzschicht-Komplexe in Abhängigkeit von der Stöchiometrie wasserlöslich, mäßig wasserlöslich oder wasserunlöslich ausgebildet sind und/oder insbesondere wobei die Wasserlöslichkeit der Grenzschicht-Komplexe von dem pH-Wert, insbesondere von dem pH-Wert des Dispersionsmittels, abhängen.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf die mindestens eine organische Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, zwei bis zehn, insbesondere drei bis acht, vorzugsweise drei bis sechs, bevorzugt drei bis fünf, besonders bevorzugt vier, Hüllschichten aufgebracht werden.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die in Verfahrensschritt (a), (b) und/oder gegebenenfalls (c) bereitgestellten, mindestens einen Polyelektrolyten und/oder mindestens ein ionisches Tensid enthaltenden Lösungen und/oder Dispersionen einen pH-Wert von höchstens 6, insbesondere einen pH-Wert von 1 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 5, bevorzugt von 3 bis 4, besonders bevorzugt von etwa 3,5, aufweisen.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Verfahrensschritt (a), (b) und/oder gegebenenfalls (c) das Aufbringen der Lösung und/oder Dispersion auf

die zu stabilisierende Peroxycarbonsäure und/oder auf die vorangehende Hüllschicht durch Dragierkessel, Trommelcoater, Mischer, insbesondere Sprühtrockner, Wurstercoater, vorzugsweise durch Aufsprühen der Lösung und/oder Dispersion in einer Wirbelschichtanlage, erfolgt.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer Hüllschicht mindestens ein Komplexbildner, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe von Chinolin und/oder seinen Salzen, Phosphaten, Alkalimetallpolyphosphonaten, Picolinsäure und Dipicolinsäure, Mono- oder Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), Azacycloheptandiphosphonat (AHP) und/oder Nitrilotriessigsäure (NTA), insbesondere zur Komplexierung von Schwermetallionen, zugegeben wird und/oder daß mindestens einer Hüllschicht mindestens ein Weichmacher, insbesondere mindestens ein Weichmacher für wasserlösliche Polymere, vorzugsweise Polyethylenglykol, Glycerin, Glykol oder Triacetin, zugegeben wird.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Verfahrensschritt (a), (b) und/oder gegebenenfalls (c) ein Aufbereiten, insbesondere ein Trocknen und/oder ein Aufreinigen und/oder ein Klassieren des Kapselsystems, insbesondere nach Aufbringen der jeweiligen Hüllschicht, durch übliche Methoden erfolgt, insbesondere durch Gefriertrocknung (Lyophilisierung), Verdampfen des Dispersionsmittels, vorzugsweise bei einer Temperatur von 40°C bis 60°C in einer Wirbelschichtanlage, Ultrafiltration, Dialyse oder Sprühtrocknung unter schonenden Bedingungen, Sieben.

19. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das in Verfahrensschritt (d) gegebenenfalls durchgeführte Aufbereiten, insbesondere Trocknen und/oder Aufreinigen und/oder Klassieren, durch übliche Methoden, insbesondere wie in Anspruch 18 definiert, erfolgt.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das mit mindestens einer organischen Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, beladene Kapselsystem mit einer mittleren Größe (Kugeldurchmesser) von 20 µm bis 4.000 µm, vorzugsweise 50 µm bis 3.000 µm, bevorzugt 100 µm bis 2.000 µm, erhalten wird.

21. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der jeweiligen Hüllschicht der Kapselhülle 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Kapselsystem, beträgt und/oder daß das Molekulargewicht des Polyelektrolyten in der jeweiligen Hüllschicht ≥ 1.000 , vorzugsweise ≥ 10.000 , bevorzugt ≥ 15.000 , ist und/oder daß der Gehalt an organischer Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, vorzugsweise PAP, ≥ 30 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 40 Gew.-%, bevorzugt ≥ 50 Gew.-%, bezogen auf das Kapselsystem, beträgt.

22. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das in Verfahrensschritt (b), (c) und/oder gegebenenfalls (d) erhaltene Kapselsystem zusammen mit weiteren Inhaltsstoffen zu einem Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel, formuliert wird, insbesondere wobei das Wasch- oder Reinigungsmittel:

- zumindest im wesentlichen keine Halogenidionen, insbesondere keine Chloridionen, aufweist und die Menge an Halogenidionen, insbesondere Chloridionen, höchstens 500 ppm, vorzugsweise höchstens 100 ppm, besonders bevorzugt höchstens 30 ppm, beträgt; und/oder
- einen pH-Wert von höchstens 7, insbesondere einen pH-Wert von 3,5 bis 7, vorzugsweise von 4,0 bis 6,5, besonders bevorzugt von 4,5 bis 6, aufweist; und/oder
- mindestens einen Komplexbildner enthält, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe von Chinolin und/oder seinen Salzen, Alkalimetallpolyphosphonaten, Picolinsäure und Dipicolinsäure, Mono- oder Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) Azacycloheptandiphosphonat (AHP), Nitrilotriessigsäure (NTA), Citrat und/oder kurzkettige Dicarbonsäuren, insbesondere zur Komplexierung von Schwermetallionen; und/oder
- gegebenenfalls mindestens ein wassermischbares Lösemittel mit einem für die organische Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, geringen Lösungsvermögen, vorzugsweise Glycerin, enthält; und/oder
- gegebenenfalls mindestens eine Katalase enthält.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22 zur Herstellung eines mit mindestens einer Imidoperoxycarbonsäure, vorzugsweise PAP, beladenen mehrschichtigen Kapselsystems.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23 zur Stabilisierung von Peroxycarbonsäuren, insbesondere Imidoperoxycarbonsäuren, vorzugsweise PAP, und/oder zur Erhöhung der Lagerfähigkeit von Peroxycarbonsäuren, insbesondere Imidoperoxycarbonsäuren, vorzugsweise PAP.

25. Kapselsystem, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 24.

26. Mit mindestens einer organischen Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, vorzugsweise PAP, beladenes mehrschichtiges Kapselsystem, umfassend mindestens eine organische Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, vorzugsweise PAP, welche zumindest im wesentlichen mit einer mehrschichtigen Kapselhülle umhüllt und/oder beschichtet ist, wobei die Kapselhülle mindestens zwei voneinander verschiedene Hüllschichten, insbesondere mindestens eine erste, die Peroxycarbonsäure zumindest im wesentlichen vollständig umhüllende und/oder beschichtende Hüllschicht und eine zweite, die erste Hüllschicht zumindest im wesentlichen vollständig umhüllende und/oder beschichtende Hüllschicht, jeweils auf Basis mindestens eines Polyelektrolyten und/oder ionischen Tensids aufweist.

27. Kapselsystem nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrschichtige Kapselhülle weitere Hüllschichten, insbesondere eine dritte, vierte, fünfte etc. Hüllschicht, umfaßt.

28. Kapselsystem nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und zweite Hüllschicht voneinander verschiedene, insbesondere entgegengesetzte Nettoladungen aufweisen und/oder daß die gegebenenfalls weiteren, jeweils unmittelbar aneinandergrenzenden Hüllschichten voneinander verschiedene, insbesondere entgegengesetzte Nettoladungen aufweisen.

29. Kapselsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Peroxycarbonsäure ausgewählt ist aus organischen Mono- und Diperoxycarbonsäuren, insbesondere Dodekandiperoxysäure oder vorzugsweise Imidoperoxycarbonsäuren, besonders bevorzugt 6-Phthalimidoperoxycapronsäure (6-Phthalimidoperoxyhexansäure, PAP), und/oder daß die Peroxycarbonsäure bei Atmosphärendruck einen Schmelzpunkt oberhalb von 25°C, insbesondere oberhalb von 35°C, vorzugsweise oberhalb von 45°C, bevorzugt oberhalb von 50°C, besonders bevorzugt oberhalb von 100°C, aufweist.

30. Kapselsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis 29, gekennzeichnet durch mindestens eines der Merkmale des kennzeichnenden Teils der Ansprüche 4 bis 17.

31. Kapselsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß das mit mindestens einer organischen Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, beladene Kapselsystem eine mittlere Größe (Kugeldurchmesser) von 20 µm bis 4.000 µm, vorzugsweise 50 µm bis 3.000 µm, bevorzugt 100 µm bis 2.000 µm, aufweist.

32. Kapselsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der jeweiligen Hüllschicht der Kapselhülle 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Kapselsystem, beträgt und/oder daß das Molekulargewicht des Polyelektrolyten in den jeweiligen Hüllschichten ≥ 1.000 , vorzugsweise ≥ 10.000 , bevorzugt ≥ 15.000 , beträgt und/oder daß der Gehalt an organischer Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, vorzugsweise PAP, ≥ 30 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 40 Gew.-%, bevorzugt ≥ 50 Gew.-%, bezogen auf das Kapselsystem.

33. Kapselsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Freisetzung der zu verkapselnden Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, vorzugsweise PAP, aus dem Kapselsystem in einer Waschflotte erfolgt, insbesondere durch An- und/oder Auflösen und/oder Solubilisieren und/oder Dispergieren der Hüllschichten, insbesondere durch Erhöhung des pH-Wertes und/oder Tensidreaktivierung in der Waschflotte, und/oder daß die Freisetzung der Peroxycarbonsäure, insbesondere Imidoperoxycarbonsäure, vorzugsweise PAP, aus dem Kapselsystem in der Waschflotte durch osmotische Prozesse und/oder Diffusionsvorgänge erfolgt, und/oder daß die jeweiligen Hüllschichten semipermeabel, insbesondere permeabel für Wasser, sind.

34. Dispersionen, insbesondere wäßrige Dispersionen, enthaltend das Kapselsystem nach den Ansprüchen 26 bis 33.

35. Verwendung des Kapselsystems nach den Ansprüchen 26 bis 33 und/oder der Dispersionen nach Anspruch 34 für Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, Zahnpflegemittel, Haarfärbemittel oder für Entfärbungs- bzw. Bleichmittelzusammensetzungen für

technische Anwendungen.

36. Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, Zahnpflegemittel, Haarfärbemittel oder Entfärbungs- bzw. Bleichmittel für technische Anwendungen, enthaltend das Kapselsystem nach den Ansprüchen 26 bis 33 und/oder Dispersionen nach Anspruch 34.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen