

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 321 404**

51 Int. Cl.:

B01J 13/02 (2006.01)

B01J 13/04 (2006.01)

B01J 13/22 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2004 PCT/EP2004/006169**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2004 WO04110613**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2004 E 04739697 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **18.10.2017 EP 1633471**

54 Título: **Sistema de encapsulado de polielectrolitos resistente al almacenamiento a base de ácidos peroxicarboxílicos**

30 Prioridad:

13.06.2003 DE 10327127

22.12.2003 DE 10361170

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

26.02.2018

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

HENKELSTRASSE 67

40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:

SCHMIEDEL, PETER;

BUZZACCHI, MATTEO;

KAISER, HERIBERT;

VON RYBINSKI, WOLFGANG y

ORLICH, BERNHARD

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 321 404 T5

DESCRIPCIÓN

Sistema de encapsulado de polielectrolitos resistente al almacenamiento a base de ácidos peroxicarboxílicos

5 La presente invención se relaciona con un procedimiento de elaboración de un sistema multicapa de encapsulado cargado con al menos un ácido peroxicarboxílico orgánico, así como el propio sistema de encapsulado elaborado de este modo. La presente invención se relaciona además con el empleo de estos sistemas de encapsulado como blanqueantes y/o componentes blanqueantes, particularmente para su empleo en detergentes y productos de limpieza, particularmente en detergentes y productos de limpieza líquidos, agentes de cuidado dental, tintes capilares y composiciones decolorantes y/o blanqueantes para aplicaciones técnicas, así como los propios productos conteniendo este sistema de encapsulado, es decir, detergentes y productos de limpieza, particularmente 10 detergentes y productos de limpieza líquidos, agentes de cuidado dental, tintes capilares y composiciones decolorantes y/o blanqueantes para aplicaciones técnicas, que contengan el sistema de encapsulado conforme a la presente invención.

15 En los detergentes y productos de limpieza líquidos, particularmente acuosos, que gozan de una creciente popularidad gracias a sus propiedades positivas de producto, como una mejor y más rápida solubilidad y aplicabilidad, la informulación y/o incorporación de componentes de (agente) blanqueante resulta problemática por numerosos motivos. El blanqueante empleado pierde así su actividad frecuentemente ya durante el almacenamiento, por ejemplo, debido a las reacciones de descomposición y/o de hidrólisis e incompatibilidades frente a otros componentes de la formulación detergente, como por ejemplo, las enzimas o tensioactivos. Como consecuencia desfavorable, la formulación detergente pierde de este modo claramente potencia de lavado, 20 particularmente poder blanqueante, de forma que particularmente las manchas blanqueables no puedan seguirse eliminando satisfactoriamente.

25 Los componentes blanqueantes utilizados habitualmente para las formulaciones detergentes sólidas, como por ejemplo, perboratos o percarbonatos, son extremadamente sensibles a la humedad, de forma que en un detergente y producto de limpieza líquido y particularmente acuoso, pueda observarse frecuentemente a los pocos días una clara reducción de su efecto blanqueante, debida a la pérdida de oxígeno activo. Por tanto, estos principios activos pueden haber perdido ya en el instante de su empleo, particularmente en el licor de lavado, frecuentemente su efecto blanqueante y, por tanto, ser inefectivos.

30 En contraste, los ácidos peroxicarboxílicos, particularmente los ácidos imidoperoxicarboxílicos, cuyo máximo representante es el ácido ftalimidocaproico (PAP), son más eficientes y menos sensibles a la hidrólisis y se conocen en el estado actual de la técnica como blanqueante para detergentes y productos de limpieza. Sin embargo, su resistencia al almacenamiento no es suficiente con mucho para garantizar una aplicabilidad a largo plazo del detergente o producto de limpieza apropiado sin que la acompañe una pérdida de actividad. Resulta, por tanto, especialmente problemático el empleo de ácidos peroxicarboxílicos, particularmente ácidos imidoperoxicarboxílicos, en detergentes y productos de limpieza líquidos.

35 Debido a los inconvenientes resultantes respecto a una modificación de la formulación de detergente o producto de limpieza debido a la descomposición de los ácidos imidoperoxicarboxílicos, particularmente PAP, en el estado actual de la técnica se intentó encapsular los ácidos imidoperoxicarboxílicos (por ejemplo, PAP) eficazmente, de forma que el ácido imidoperoxicarboxílico no pueda entrar en contacto directo con su entorno, particularmente con los demás componentes de la formulación de detergente y/o producto de limpieza, y/o se reduzca el contacto de los 40 ácidos imidoperoxicarboxílicos con su entorno.

45 Así, en el estado actual de la técnica se emplean frecuentemente ceras como cubierta protectora para aditivos detergentes sensibles, como por ejemplo, los ácidos peroxicarboxílicos. Aquí, la EP 0 510 761 B1 y/o la US-A-5 230 822 perteneciente a la misma familia de patentes describe un procedimiento general para el encapsulado de aditivos detergentes de cualquier tipo, como por ejemplo, enzimas, blanqueantes, entre otros, también PAP, precursores de blanqueante y catalizadores de blanqueado. El empleo allí descrito de una cera, cuyo punto de fusión se encuentra entre 40 °C y 50 °C, conlleva que los principios activos sólo se liberen en el licor de lavado a temperaturas superiores al punto de fusión de la cera utilizada, lo que resulta desfavorable frente a los antecedentes del desarrollo de formulaciones eficientes de detergentes y productos de limpieza y al ahorro de costes energéticos, ya que debería lavarse también a aprox. 30 °C. El empleo de una cera con un alto punto de 50 fusión presenta además el inconveniente de que, particularmente a bajas temperaturas, origina residuos en la ropa, ya que a estas temperaturas no ha emulsionado completamente.

55 Por otra parte, en el estado actual de la técnica se ha intentado desarrollar otros métodos para la estabilización de ácidos peroxicarboxílicos: Así, la US-A-6 080 715 describe composiciones granuladas a base de ácido ftalimidoperoxicaoproico. Los granulados allí descritos comprenden ácido ftalimidoperoxicaoproico (PAP), compuestos de N-óxido de aminas terciarias y ácidos carboxílicos con un valor de pKa menor de 3,5. Los granulados allí descritos no se encuentran en forma de sistemas de encapsulado constituidos por un núcleo y una envoltura, sino

únicamente en forma de una mezcla de los respectivos componentes. De esto se deduce que el ácido peroxycarboxílico puede estar en contacto directo con el entorno particularmente en la zona de la superficie de los granulados, lo que resulta desfavorable en lo que a su estabilidad se refiere. Además, estos granulados no se prevén para un empleo en dispersiones acuosas, particularmente detergentes y productos de limpieza líquidos.

5 Antes bien, en este documento únicamente se prevé el empleo de los granulados en formulaciones detergentes y de limpieza en polvo.

La WO 97/39097 A1 describe granulados blanqueantes, que existen como mezcla íntima de ácido peroxycarboxílico, por ejemplo, PAP, y tensioactivo, por ejemplo, un aminóxido. Los granulados allí descritos no presentan asimismo ninguna estructura de la cápsula constituida por un núcleo y una envoltura de encapsulado. Los granulados se optimizan además prioritariamente respecto a una reducción de los daños producidos en los tintes textiles por el blanqueante.

10

En la US-A-4 126 573 se describen partículas blanqueantes, cuyo núcleo contiene ácidos peroxycarboxílicos y cuya única envoltura monocapa comprende tensioactivos hidrosolubles, por ejemplo, compuestos sulfato o aminóxido aniónicos orgánicos.

La WO 94/15010 A1 describe además el recubrimiento y/o encapsulado de un principio activo con polímeros ácidos hidrosolubles, por ejemplo, ácido poliacrílico, comprendiendo el sistema de encapsulado una única envoltura monocapa y previéndose un activador del blanqueado como principio activo.

15

En la WO 01/51196 A1 se describe el encapsulado de sustancias no cargadas y/o hidrófobas con al menos una capa de polielectrolito. Las sustancias y/o principios activos allí citados son, por ejemplo, vitaminas, hormonas, factores de crecimiento, pesticidas y antibióticos. El principio activo no cargado y/o hidrófobo tiene que recubrirse además primero con una sustancia anfífila, y la aplicación de la respectiva envoltura de la cápsula de polielectrolito se lleva a cabo a través de procesos de adsorción desde una disolución. Además, los espesores de las capas obtenidas se encuentran sólo en el rango molecular, de forma que la interacción entre las capas individuales se lleve a cabo a lo largo de su espesor total esencialmente a través de interacciones interiónicas, que conduzcan a la formación de complejos. Entre la aplicación de las capas individuales se tiene que eliminar además primero el material no adsorbido. Este proceso es costoso y poco practicable a escala industrial. Debido a los sólo pequeños espesores de capa de la envoltura, estos sistemas no sirven para la estabilización eficiente de ácidos peroxycarboxílicos en formulaciones acuosas con liberación selectiva en el licor de lavado.

20

25

La WO 02/17888 A2 describe además una lección general para la elaboración de cápsulas con una capa de recubrimiento de polielectrolitos cargados opuestamente, elaborándose las cápsulas por medio de un procedimiento "capa-por capa" (LbL). La sustancia a encapsular puede ser además, por ejemplo, fluoresceína. Allí se describe además un procedimiento general para influir en la permeabilidad de las cápsulas allí descritas, particularmente a través de modificaciones del valor del pH o por influencia de la luz.

30

Como en el estado actual de la técnica anteriormente descrito, también aquí se trata de capas de recubrimiento con un espesor sólo en el rango molecular, aplicadas a través de adsorción desde una disolución - por tanto, con los inconvenientes técnicos procedimentales asociados -. Debido al sólo pequeño espesor de capa de la envoltura, estos sistemas no sirven asimismo para la estabilización eficiente de ácidos peroxycarboxílicos en formulaciones acuosas con liberación selectiva en el licor de lavado.

35

También la WO 02/31092 A2 describe un procedimiento de recubrimiento y/o de encapsulado en base a la técnica "layer-by-layer", encapsulándose aquí sólo sustancias líquidas, por ejemplo, aceites perfumados.

40

Finalmente, la WO 99/47252 A2 describe de manera general la elaboración de nano- y microcápsulas mediante autoensamblaje por capas del polielectrolito. También aquí se trata de cápsulas, con un espesor de pared sólo pequeño, elaborándose las envolturas de forma que se apliquen las moléculas de polielectrolito apropiadas a una dispersión de partículas templadas a encapsular. Además, también aquí es necesaria una costosa extracción de las moléculas excedentes de polielectrolito entre la aplicación de las envolturas individuales. El encapsulado de ácidos peroxycarboxílicos, acompañado de las medidas especialmente necesarias para ello, no se muestra en este documento.

45

Ante estos antecedentes, un objetivo de la presente invención consiste, por tanto, en proporcionar un almacenamiento o encapsulado y/o recubrimiento de ácidos peroxycarboxílicos, particularmente ácidos imidoperoxycarboxílicos, como el ácido ftalimidoperoxycaproico (PAP), con propiedades mejoradas frente al estado actual de la técnica, así como un procedimiento de elaboración apropiado.

50

Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar ácidos peroxycarboxílicos, particularmente ácidos imidoperoxycarboxílicos, como el ácido ftalimidoperoxycaproico (PAP), en forma resistente al almacenamiento. Además debería desarrollarse una forma de confección de ácidos peroxycarboxílicos, que evite al menos

esencialmente o reduzca una disolución o ataque con disolventes de los ácidos peroxicarboxílicos y preferentemente cuyo estado sólido y/o cristalino se alcance también en presencia de tensioactivos o en otro entorno, que posea un poder de dilución de ácidos peroxicarboxílicos, particularmente en formulaciones de detergentes o productos de limpieza, debiendo evitarse al menos esencialmente y/o al menos reducirse particularmente un contacto de los ácidos peroxicarboxílicos con el entorno.

Otro objetivo de la presente invención es la preparación de un sistema de encapsulado, cargado con ácidos peroxicarboxílicos en forma sólida y que conlleva una buena estabilización de los ácidos peroxicarboxílicos y, por tanto, una resistencia al almacenamiento mejorada. En el contexto de la presente invención debería prepararse particularmente un sistema de encapsulado, que se disuelva y/o solubilice y/o disperse considerablemente libre de residuos, particularmente durante la operación de lavado, de forma que no se obstaculice la liberación de los ácidos peroxicarboxílicos y, al mismo tiempo, se eviten los residuos en la colada. Un procedimiento de este tipo debería posibilitar particularmente la preparación de un sistema de encapsulado cargado con al menos un ácido peroxicarboxílico como principio activo, que evite al menos considerablemente los inconvenientes del estado de la técnica descritos anteriormente.

El solicitante ha descubierto ahora sorprendentemente, que los ácidos peroxicarboxílicos orgánicos, como los ácidos imidoperoxicarboxílicos (por ejemplo, PAP), pueden estabilizarse en gran medida con un sistema de encapsulado multicapa, cuyas capas y/o capas de recubrimiento comprendan polielectrolitos y/o tensioactivos iónicos o consistan en ellos.

Con ello, de acuerdo con un primer aspecto es objetivo de la presente invención un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

En el contexto de la presente invención se almacena y/o recubre el ácido peroxicarboxílico a encapsular en/con una envoltura de encapsulado, que comprenda al menos dos capas de recubrimiento, de forma que el ácido peroxicarboxílico conforme el núcleo del sistema de encapsulado conforme a la presente invención; hay, por tanto, conforme a la presente invención, un sistema de encapsulado con una estructura núcleo/envoltura. El sistema de encapsulado conforme a la presente invención puede comprender también varios núcleos de encapsulado, particularmente cuando se formen aglomerados a partir de las partículas de ácido peroxicarboxílico durante la elaboración, por ejemplo, en un aparato de capa fluidizada. Los aglomerados pueden formarse también particularmente tras la aplicación de las respectivas capas de recubrimiento y/o de la envoltura de encapsulado. De este modo puede originarse, por así decirlo, una matriz, en la que se embeben y/o almacenan varios núcleos de encapsulado.

Las capas de recubrimiento y/o capas de la envoltura de encapsulado son además de diferente naturaleza y se configuran de forma que una primera capa (capa de recubrimiento) cubra y/o recubra de manera completa al ácido peroxicarboxílico y la segunda, así como, si fuera necesario, tercera, cuarta, etc., capa de recubrimiento y/o envoltura esté en contacto directo con la envoltura y/o capa de recubrimiento adyacente en cada caso. Además, conforme a la presente invención se prefiere especialmente que al menos la primera capa de recubrimiento (envoltura) y/o más interna sea al menos esencialmente inerte frente al ácido peroxicarboxílico, es decir, no conduzca esencialmente a reacciones químicas no deseadas, como particularmente reacciones de descomposición, oxidación y/o reducción y/o reacciones de hidrólisis, con el ácido peroxicarboxílico.

Los demás componentes y/o capas de recubrimiento, que se emplean conforme a la presente invención en el procedimiento de elaboración del sistema de encapsulado conforme a la presente invención, deberían seleccionarse preferente e igualmente de forma que sean al menos esencialmente compatibles con el ácido peroxicarboxílico a encapsular, es decir, no debería ocurrir ninguna reacción química no deseada, como particularmente reacciones de descomposición, oxidación y/o reducción y/o reacciones de hidrólisis, entre estos componentes y el ácido peroxicarboxílico y ninguna reacción del ácido peroxicarboxílico inducida por los demás componentes, que conlleven su descomposición, particularmente pérdida de actividad.

Las respectivas capas de recubrimiento se ejecutan además a base de polielectrolito y/o tensioactivo iónico, debiendo entenderse en el contexto de la presente invención por el término "a base de polielectrolitos y/o tensioactivos iónicos" que, junto a los polielectrolitos y/o tensioactivos iónicos, pueden emplearse también incluso otros materiales, particularmente como los indicados a continuación, para la formación de las capas individuales de recubrimiento.

Los polielectrolitos y/o tensioactivos iónicos de las capas de recubrimiento en cada caso directamente limítrofes están, conforme a la presente invención, cargadas opuestamente, estando, para más de dos capas, por ejemplo, tres, cuatro, cinco, etc., capas, la primera, tercera, quinta, etc., capas están, en cada caso, igualmente cargadas o tienen el mismo carácter iónico, es decir, aniónico o catiónico, y las capas segunda, cuarta, sexta, etc., en cada caso, igualmente cargadas, pero opuestamente a las capas primera, tercera, quinta, etc.. Por tanto, conforme a la presente invención se obtiene un sistema de encapsulado con envoltura de encapsulado multicapa, estando las

capas en cada caso directamente adyacentes y/o inmediatamente consecutivas y/o directamente limítrofes (envolturas y/o capas de recubrimiento) opuestamente cargadas, es decir, por así decirlo, se configuran "contraiónicamente".

5 En el contexto de la descripción de la presente invención han de entenderse los términos "polielectrolito" y/o "poliión" como esencialmente sinónimos. Por esto puede entenderse particularmente un polímero con un gran número de grupos iónicamente disociables y/o disociados, que pueden ser, por ejemplo, componente integral de la cadena principal del polímero o, por el contrario, colgar de ésta a través de cadenas laterales. En el contexto de la presente invención, los polielectrolitos y/o poliiones utilizados presentan una determinada carga neta eléctrica resultante, de forma que existan como polianiones, es decir, provistos de una carga neta negativa, o como policationes, es decir, provistos de una carga neta positiva. Bajo el término "carga neta" ha de entenderse, 10 conforme a la presente invención, que el polielectrolito y/o el poliión presenta grupos disociados cargados principalmente positiva y/o negativamente; este término designa, por tanto, la carga resultante del polielectrolito y/o del poliión (es decir, sin contraión). La carga total resultante de una disolución y/o dispersión, que contenga polielectrolitos, contraiones y disolventes y/o dispersantes, es, en cambio, cero.

15 En el contexto del procedimiento conforme a la presente invención se emplean ácidos peroxicarboxílicos orgánicos como sustancias, encerradas en el sistema de encapsulado conforme a la presente invención por varias capas de recubrimiento. Estas pueden seleccionarse entre los ácidos mono- y diperoxicarboxílicos orgánicos. Ejemplos de ello son particularmente: ácido dodecanperoxicarboxílico o preferentemente ácido imidoperoxicarboxílico, de manera especialmente preferente ácido 6-ftalimidoperoxiproico (ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico, PAP). El ácido peroxicarboxílico debería tener más favorablemente un punto de fusión a presión atmosférica superior a 25 °C, 20 particularmente superior a 35 °C, preferentemente superior a 45 °C, más preferentemente superior a 50 °C, de manera especialmente preferente superior a 100 °C. De este modo se garantiza que el ácido peroxicarboxílico utilizado se encuentre al menos esencialmente en forma de partículas sólidas, de forma que se evite y/o se reduzca, al menos considerablemente, una descomposición de los ácidos peroxicarboxílicos durante la elaboración del sistema de encapsulado en el contexto del procedimiento conforme a la presente invención y, en caso de 25 empleo del sistema de encapsulado conforme a la presente invención, se obtenga una liberación controlada.

Conforme a la presente invención puede efectuarse además un ajuste del tamaño de partícula de los ácidos peroxicarboxílicos, por ejemplo, antes de la aplicación de la primera capa de recubrimiento por parte del experto como aquellos procedimientos conocidos, por ejemplo, por medio de corte, vibración y/o aplicación de ultrasonidos, 30 trituración, molienda, etc., de forma que, conforme a la presente invención, sea posible un ajuste selectivo del tamaño de partícula correspondientemente a su respectivo empleo ulterior.

Conforme a la presente invención, los, si fuera necesario, varios polielectrolitos y/o los, si fuera necesario, varios tensioactivos iónicos de una disolución tienen preferentemente la misma carga eléctrica neta. La aplicación de la disolución del, al menos uno, polielectrolito y/o del, al menos uno, tensioactivo iónico puede realizarse en los pasos 35 procedimentales (a), (b) y o (c), en cada caso, por ejemplo, a través de pulverización, pudiendo emplearse para la primera capa un dispositivo de secado por atomizado y para las demás capas, por ejemplo, un sistema Wurster de recubrimiento. Se pueden aplicar también todas las capas en una instalación de capa fluidizada. La expresión "la misma carga eléctrica neta" puede entenderse como especificación cualitativa, de forma que los componentes de la disolución citados anteriormente tengan el mismo signo de carga (positivo y/o negativo), pudiendo posibilitarse o hasta desearse, sin embargo, ciertas desviaciones de la estequiometría, para alcanzar, por ejemplo, una 40 determinada solubilidad de los componentes.

El contacto y/o la adhesión de las capas individuales de recubrimiento una sobre otra se lleva a cabo en la zona de las capas límite configuradas por capas de recubrimiento mutuamente limitantes – tal y como se cita aún a continuación - particularmente a través de interacciones electrostáticas, como las interacciones ión/ión y/o 45 ión/dipolo. En la frontera y/o superficie límite entre dos capas de recubrimiento y debido a la carga neta contraria de los respectivos materiales de la capa de recubrimiento, se pueden configurar particularmente complejos (es decir, complejos polication/polianión, complejos tensioactivo catiónico/polianión, complejos polication/tensioactivo aniónico, complejos tensioactivo aniónico/tensioactivo catiónico, en función de la respectiva composición de las capas de recubrimiento), que garanticen un buen contacto y/o una buena adhesión entre las capas individuales de 50 recubrimiento. Por otro lado, debido al espesor relativamente grande de las capas individuales de recubrimiento, hay además también ciertos sectores en las respectivas capas de recubrimiento, respecto a los cuales no existe ninguna interacción con las envolturas adyacentes.

En el procedimiento conforme a la presente invención, el polielectrolito y/o el tensioactivo iónico de la primera capa de recubrimiento obtenida en el paso procedimental (a) y la, si fuera necesario, tercera, quinta, etc., capa de 55 recubrimiento obtenida en el paso procedimental (c) exhiben una carga neta positiva; la primera capa de recubrimiento está además formada por un tensioactivo catiónico o un polielectrolito catiónico (policación), preferentemente por un tensioactivo catiónico, y el polielectrolito de la tercera, quinta, etc., capa de recubrimiento

existente, si fuera necesario, es un polielectrolito catiónico (policación). El polielectrolito y/o el tensioactivo iónico de la segunda capa de recubrimiento obtenida en el paso procedimental (b) y la cuarta, sexta, etc., capa de recubrimiento obtenida, si fuera necesario, en el paso procedimental (c) tiene, en cambio, una carga neta negativa y es un polielectrolito aniónico (polianión). La capa de recubrimiento más externa, que forma la frontera con un medio y/o entorno, es decir, con el ambiente externo, en el que puede encontrarse el sistema de encapsulado, debería contener preferentemente al menos un polielectrolito aniónico y/o consistir en él.

Conforme a la presente invención, la primera capa de recubrimiento tiene una carga neta positiva, de forma que, se garantice un buen contacto y/o una buena adhesión de la primera capa de recubrimiento respecto al ácido peroxicarboxílico, particularmente debido a las interacciones electrostáticas, particularmente a las interacciones ión/ión y/o ión/dipolo. Esta medida se efectúa ante los antecedentes de que el ácido peroxicarboxílico tiene, en el rango del valor del pH preferente conforme a la presente invención, una carga superficial negativa (parcial), particularmente una carga parcial negativa, en la superficie, originada determinadamente por los átomos de oxígeno del grupo peroxicarboxílico.

En el sistema de encapsulado elaborado por el procedimiento conforme a la presente invención, la primera capa de recubrimiento comprende, preferiblemente al menos un tensioactivo catiónico. La segunda capa de recubrimiento y la, si fuera necesario, tercera, cuarta, etc., capa de recubrimiento comprenden y/o consisten preferentemente en al menos un polielectrolito o una mezcla de al menos un polielectrolito con al menos un tensioactivo iónico, teniendo el, al menos uno, polielectrolito y el, al menos uno, tensioactivo en cada caso una carga neta similar en una mezcla de este tipo. Conforme a la presente invención, la segunda capa de recubrimiento y la, si fuera necesario, tercera, cuarta, etc., capa de recubrimiento comprenden de manera especialmente preferente al menos un polielectrolito.

El tensioactivo catiónico utilizado en el contexto de la presente invención, particularmente para la primera capa de recubrimiento, puede seleccionarse entre las sales cuaternarias de amonio, cuyo radical amonio corresponde a la Fórmula general $R_1R_2R_3N^+$, representando los radicales R_1 , R_2 y R_3 , idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquil, alquileo o alquilil lineal o ramificado con de 1 a 40 átomos de carbono, particularmente de 1 a 25 átomos de carbono, estando el contraión preferentemente libre de haluros (por ejemplo, fosfato, sulfato, metilsulfato, tosilato, cumolsulfonato, etc.). El tensioactivo catiónico puede seleccionarse del grupo compuesto por los tensioactivos de alquildimetilamonio, sales de N-alquilpiridinio y esterquats. Conforme a la presente invención, el tensioactivo catiónico debería no contener ningún ión haluro, particularmente ningún ión cloruro, o estar al menos esencialmente libre de haluros, particularmente libre de cloruros. El tensioactivo catiónico puede seleccionarse además entre los compuestos de metilsulfato, sulfato, fosfato, tosilato o cumolsulfonato.

El polielectrolito catiónico utilizado conforme a la presente invención, particularmente para la primera capa de recubrimiento, debería tener al menos un grupo funcional, seleccionado entre los grupos amino, imino e imidazol cuaternarios. El polielectrolito catiónico utilizado particularmente para la primera capa de recubrimiento puede seleccionarse además entre los óxidos de amina o N-óxidos de piridina, como preferentemente N-óxidos de polivinilpiridina, que están protonados a valores ácidos del pH y son, por tanto, catiónicos. El polielectrolito catiónico no debería contener además ningún ión haluro, particularmente ningún ión cloruro, y/o estar al menos esencialmente libre de haluros, particularmente libre de cloruros.

Conforme a la presente invención, para la primera capa de recubrimiento puede emplearse, por ejemplo, un tensioactivo catiónico o un polielectrolito catiónico, tal y como se conoce, por ejemplo, de aplicaciones cosméticas, por ejemplo, con la designación general "Polyquaternium®", por ejemplo, Polyquaternium-11®, obtenible bajo el nombre comercial Luviquat® PQ 11 (copolímero cuaternario de vinilpirrolidona/dimetilaminometilmetacrilato), así como Polyquaternium-16®, obtenible bajo el nombre comercial Luviquat® FC 370 (copolímero de vinilpirrolidona/vinilimidazol cuaternario).

En el contexto del procedimiento conforme a la presente invención, el polielectrolito aniónico, particularmente de la segunda, cuarta, etc., capa de recubrimiento, puede ser un polielectrolito aniónico sintético, que puede seleccionarse del grupo de los ácidos sulfónicos poliméricos, particularmente ácidos poliestirenosulfónicos y sus sales (parciales); preferentemente ácidos policarboxílicos y sus sales (parciales), como particularmente ácido poliacrílico, ácido polimaleico y sus copolímeros. El polielectrolito aniónico puede ser, por ejemplo, un polímero sulfonado de manera similar a un polímero y/o un polímero aniónico natural, que puede seleccionarse del grupo formado por ácido algínico, xantán y/o polímeros naturales derivados, como carboximetilcelulosa.

El polielectrolito aniónico de la segunda, cuarta, etc., capa de recubrimiento, utilizado conforme a la presente invención puede ser, sin embargo, por ejemplo, también un polímero aniónico natural, que puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo formado por alginato, carboximetilamilosa, carboximetilcelulosa, carboximetildextran, carragenato, sulfato de celulosa, sulfato de condroitina, sulfato de quitosán, sulfato de dextran, goma arábiga, goma guar, goma gellan, heparina, ácido hialurónico, pectina, xantán y proteínas aniónicas. El polielectrolito aniónico puede ser conforme a la presente invención pero también puede ser un polielectrolito aniónico sintético y seleccionarse particularmente del grupo formado por poliacrilatos, poliaminoácidos aniónicos y sus copolímeros,

polimaleinato, polimetacrilato, sulfato de poliestireno, sulfonato de poliestireno, polivinilfosfato, polivinilfosfonato, polivinilsulfato, metilpropanosulfonato de poli(acrilamida), polilactato, poli-(butadieno/maleinato), poli-(etileno/maleinato), poli-(etacrilato/acrilato) y poli-(glicerol/metacrilato).

5 El polielectrolito catiónico, particularmente de la tercera, quinta, etc., capa de recubrimiento, utilizado en el procedimiento conforme a la presente invención puede ser, por ejemplo, un polielectrolito catiónico natural o modificado, que puede seleccionarse del grupo constituido por quitosán, dextranos modificados, como dextranos dietilaminoetilmodificados, hidroximetilcelulosatrimetilamina, lisozima, polilisina, sulfato de protamina, hidroxietilcelulosatrimetilamina y proteínas catiónicas. El polielectrolito catiónico puede ser un polielectrolito catiónico sintético y puede seleccionarse particularmente del grupo constituido por polialilamina, hidrosales del
10 polialilamina, poliaminas, sales de polivinilbenziltrimetilamonio, polibreno, sales de polidialildimetilamonio, polietilenimina, poliimidazolina, polivinilamina, polivinilpiridina, poli-(acrilamida/sales de metacriloxipropiltrimetilamonio), poli-(sales de dialildimetilamonio/N-isopropilacrilamida), poli-(dimetilaminoetilacrilato/acrilamida), polidimetilaminoetilmetacrilato, polidimetilaminoepiclorhidrina, polietileniminoepiclorhidrina, sales de polimetacriloxietiltrimetilamonio, sales de
15 hidroxipropilmetacriloxietildimetilamonio, poli-(metildietilaminoetilmetacrilato/acrilamida), poli-(metil/guanidina), sales de polimetilvinilpiridinio, poli-(vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilato) y sales de polivinilmetilpiridinio. El polielectrolito catiónico no debería contener además esencialmente ningún ión haluro, particularmente ningún ión cloruro, o estar al menos esencialmente libre de haluros, particularmente debería ser libre de cloruros.

20 Conforme a un modo de ejecución preferente conforme a la presente invención, en el contexto del procedimiento conforme a la presente invención, el tensioactivo catiónico y/o el polielectrolito catiónico, particularmente de la primera, tercera, quinta, etc., capa de recubrimiento, puede ser un tensioactivo catiónico y/o polielectrolito dependiente del valor del pH, particularmente del valor del pH del agente dispersante. El tensioactivo catiónico y/o polielectrolito debería encontrarse además en forma al menos esencialmente protonada y/o catiónica en función del valor del pH para un valor ácido del pH, preferentemente para un valor del pH menor que 7, particularmente para un
25 valor del pH menor que 6,5, preferentemente menor que 6. El tensioactivo catiónico y/o polielectrolito dependiente del valor del pH puede estar al menos esencialmente desprotonado y/o ser eléctricamente neutro para un valor neutro o alcalino del pH. El tensioactivo catiónico y/o polielectrolito dependiente del valor del pH puede tener, en el contexto de la presente invención, al menos un grupo funcional, que puede seleccionarse entre los grupos amino, imino, aminóxido, fosfinóxido y grupos N-óxido de piridina, preferentemente aminóxido, fosfinóxido, N-óxido de
30 piridina y piridinio.

Tal y como se ha explicado anteriormente, en el procedimiento conforme a la presente invención se pueden configurar complejos policatión/polianión, complejos tensioactivo catiónico/polianión, complejos policatión/tensioactivo aniónico o complejos tensioactivo aniónico/tensioactivo catiónico (en función de la respectiva composición de las capas de recubrimiento) en las capas límite configuradas entre las respectivas capas de
35 recubrimiento. Estos complejos de capa límite pueden configurarse además hidrosolubles, moderadamente hidrosolubles o preferentemente insolubles en agua, pudiendo depender la solubilidad particularmente de la estequiometría. Bajo el término "estequiometría" se entiende aquí la razón de los grupos y/o funciones disociables y/o disociados, si fuera necesario, eléctricamente cargados, de los polielectrolitos catiónicos y/o tensioactivos catiónicos respecto de los grupos y/o funciones apropiados de los polielectrolitos aniónicos y/o tensioactivos aniónicos utilizados. Una formación insoluble en agua de la capa límite puede obtenerse además particularmente por neutralización de la carga. Según un modo de ejecución preferente conforme a la presente invención, la hidrosolubilidad de los complejos de capa límite puede controlarse – tal y como se ha indicado anteriormente – a
40 través del valor del pH, particularmente a través del valor del pH del agente dispersante. Esto puede ser, en el contexto de la presente invención, tanto la formulación concentrada de detergente o producto de limpieza o, por el contrario, el licor de lavado diluido presente durante la operación de lavado y/o limpieza, es decir, particularmente la formulación diluida de detergente o producto de limpieza.

Sin querer encasillarse en una teoría especial, la formación de la capa límite entre capas de recubrimiento discurre - tal y como se ha explicado anteriormente - por ejemplo, debido a las interacciones químicas y/o físicas, particularmente físicas, particularmente interacciones electrostáticas, como por ejemplo, las interacciones
50 interiónicas, como las interacciones ión/ión y/o interacciones ión/dipolo. De aquí puede originarse un complejo, preferentemente insoluble en agua, que pueda elevar la estabilidad del ácido peroxicarboxílico a encapsular, particularmente en la formulación detergente concentrada. Las envolturas de encapsulado presentan particularmente - originadas por el espesor de las capas de recubrimiento – zonas iguales, en las que el polielectrolito iónico y/o el tensioactivo iónico se encuentra(n) preferentemente en forma no-complejada, es decir, no interactúan con grupos cargados opuestamente, particularmente de la capa adyacente de recubrimiento. En
55 contraste con esto, los polielectrolitos y/o polianiones y/o policaciones utilizados conforme a la presente invención son hidrosolubles como tales, de forma que, conforme a la presente invención, pueda haber una envoltura de encapsulado, que comprenda capas alternantes preferentemente insolubles en agua y/o capas, cuya hidrosolubilidad dependa, por ejemplo, del valor del pH, formadas por los complejos citados anteriormente.

Mediante el empleo preferente conforme a la presente invención de tensioactivos catiónicos y/o polielectrolitos catiónicos, cuya carga eléctrica dependa del valor del pH, puede influirse eficazmente sobre la hidrosolubilidad, particularmente de la capa límite. Así, el tensioactivo catiónico dependiente del valor del pH y/o el polielectrolito dependiente del valor del pH se encuentra, por ejemplo, para un valor ácido del pH, por ejemplo, para un valor del pH de aprox. 3,5 a aprox. 5 (como puede ser el caso para la formulación de detergente o producto de limpieza conforme a la presente invención), preferentemente en forma protonada y/o cargada positivamente, es decir, catiónica, de forma que la hidrosolubilidad de la capa límite complejada sea baja en estas condiciones. Para un incremento del valor del pH, tal y como es el caso, por ejemplo, para el empleo de una formulación de detergente o producto de limpieza conforme a la presente invención, que contenga el sistema de encapsulado conforme a la presente invención, en un licor de lavado (por ejemplo, aumento hasta un valor del pH de aprox. 7 ó más), el tensioactivo catiónico dependiente del valor del pH y/o el polielectrolito dependiente del valor del pH empleado puede hallarse preferentemente en forma neutra y/o desprotonada, pudiendo elevarse la hidrosolubilidad de la respectiva capa límite, de forma que, de este modo, pueda facilitarse la liberación del ácido peroxicarboxílico encapsulado en el contexto del licor de lavado y evitarse la formación de residuos.

Conforme a la presente invención, el tensioactivo catiónico dependiente del valor del pH y/o el polielectrolito catiónico dependiente del valor del pH posee, por tanto, por así decirlo, la función de un reductor de pH (es decir, en función del valor del pH) respecto al ataque disolventes, disolución, solubilización y/o desprendimiento de una capa de recubrimiento comprendiendo uno de estos polielectrolitos y/o un tensioactivo de este tipo. Estas sustancias producen, por ejemplo, en una formulación detergente líquida débilmente ácida una envoltura estable de encapsulado, que posea un buen efecto protector para el ácido peroxicarboxílico. Estas sustancias se disuelven mejor en el licor de lavado al aumentar el valor del pH.

Conforme a la presente invención puede aplicarse un gran número de capas de recubrimiento sobre el, al menos uno, ácido peroxicarboxílico orgánico, particularmente ácido imidoperoxicarboxílico. Además, el número de capas de recubrimiento puede ser particularmente de al menos dos y hasta diez o más capas de recubrimiento. El solicitante ha descubierto aquí que, para lograr un encapsulado y/o efecto protector efectivo respecto al ácido peroxicarboxílico, por una parte, y una buena liberación del ácido peroxicarboxílico a encapsular en el licor de lavado, por otro lado, particularmente al menos dos y preferentemente hasta diez o más capas de recubrimiento conducen a un resultado óptimo. El solicitante ha descubierto además que –particularmente en sistemas de encapsulado con ocho o más capas de recubrimiento – pueden obtenerse buenos resultados en lo que a un encapsulado efectivo y a una buena liberación del ácido peroxicarboxílico a encapsular se refiere.

En el procedimiento conforme a la presente invención, las disoluciones o dispersiones conteniendo al menos un polielectrolito y/o al menos un tensioactivo iónico producidas en el paso procedimental (a), (b) y/o, si fuera necesario, (c), deberían tener un valor del pH de, como máximo, 6, particularmente un valor del pH de 1 a 6, preferentemente de 2 a 5, preferentemente de 3 a 4, de manera especialmente preferente de 3,5, para evitar o reducir al menos esencialmente una descomposición del ácido peroxicarboxílico para un valor del pH $\leq 3,5$ relativamente eficaz de estabilizar, pero de descomposición relativamente rápida para valores neutros o alcalinos del pH, durante la elaboración del sistema de encapsulado conforme a la presente invención.

En el contexto del procedimiento conforme a la presente invención, en el paso procedimental (a) y (b) y, si fuera necesario, (c) puede realizarse la aplicación de la disolución y/o dispersión sobre el ácido peroxicarboxílico a estabilizar y/o sobre la capa de recubrimiento precedente en una instalación de capa fluidizada y/o mediante mezcladora de tambor, tambor de recubrimiento, mezclador, particularmente dispositivo de secado por atomizado, sistema Wurster de recubrimiento, preferentemente mediante pulverización de la disolución y/o dispersión en una instalación de capa fluidizada.

En el contexto de una elaboración industrial conforme a un procedimiento preferente en una instalación de capa fluidizada, puede operarse además alternativamente con dos difusores, con los que se aplican las respectivas disoluciones y/o dispersiones del respectivo material de la capa de recubrimiento sobre el ácido peroxicarboxílico a estabilizar y/o sobre la capa de recubrimiento precedente, de forma que, en principio, puedan aplicarse cuantas capas de recubrimiento se desee. El tiempo de proceso necesario queda predefinido por la cantidad de agua a evaporar.

Conforme a un modo de ejecución preferente la primera capa puede aplicarse, por ejemplo, por medio de un dispositivo de secado por atomizado y la segunda, tercera, cuarta, etc., capa, por ejemplo, por medio de un sistema Wurster de recubrimiento, mezcladora de tambor, tambor de recubrimiento, mezclador, preferentemente por medio de un sistema Wurster de recubrimiento.

Mediante el procedimiento conforme a la presente invención pueden aplicarse, por tanto, simplemente las capas individuales; no es necesaria una separación costosa de las sustancias no adsorbidas entre la aplicación de las capas de recubrimiento.

En el contexto de la aplicación, particularmente de la primera capa de recubrimiento, se pueden formar, si fuera necesario, aglomerados a partir de las partículas sólidas de ácido peroxicarboxílico, de forma que de este modo sea posible un ajuste del tamaño de partícula deseado. Aquí puede elaborarse, por tanto, también un sistema de encapsulado que comprenda varios núcleos de encapsulado.

- 5 Con ayuda del procedimiento de elaboración conforme a la presente invención se pueden configurar espesores de capa en un amplio rango, que sean significativamente más gruesos que una capa molecular, de forma que pueda configurarse una sucesión consecutiva y/o alternante de capas límite, que comprendan los complejos anteriormente descritos, y capas de polielectrolito y/o tensioactivos iónicos no-complejados. De ellos resultan unas propiedades especialmente positivas del sistema de encapsulado conforme a la presente invención en lo que al almacenamiento y liberación del ácido peroxicarboxílico se refiere.

Si fuera necesario o se deseara respecto al empleo, se pueden añadir aún otros aditivos o auxiliares (por ejemplo, sustancias, que sirvan para el aumento de la seguridad en la manipulación, como ácido bórico, estabilizadores, agentes modificadores, sales inorgánicas, colorantes) al material del núcleo (= ácido peroxicarboxílico) y/o de la envoltura de encapsulado.

- 15 Así puede añadirse, en el contexto de la presente invención, a al menos una capa de recubrimiento al menos un agente complejante, que puede seleccionarse particularmente del grupo formado por quinolina y/o sus sales, fosfatos, polifosfonatos de metal alcalino, ácido picólico y ácido dipicólico, ácidos mono- o polifosfónicos, particularmente ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP), ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminpenta (metilfosfónico) (DTPMP), azacicloheptandifosfonato (AHP) y/o ácido nitrilotriacético (NTA),
20 particularmente para la complejación de iones metálicos pesados, de forma que los iones metálicos pesados, que catalizan particularmente las reacciones de descomposición, oxidación y/o reducción y/o de hidrólisis respecto al ácido peroxicarboxílico, por ejemplo, PAP, se combinen eficazmente.

- Adicionalmente puede añadirse al menos un plastificante, particularmente al menos un plastificante para polímeros hidrosolubles, preferentemente polietilenglicol (PEG), glicerina, glicol o triacetina, a al menos una capa de recubrimiento, pudiendo afectarse a las propiedades mecánicas de la envoltura de encapsulado y/o de las capas de recubrimiento y, por tanto, las propiedades mecánicas del sistema de encapsulado.

- Además puede añadirse al menos un agente pulverizador a al menos una capa de recubrimiento, pudiendo reducirse la pegajosidad del material y mejorarse, de este modo, su procesabilidad. Además, el agente pulverizador debería reaccionar preferentemente de maneta no alcalina. Son agentes pulverizadores preferentes conforme a la presente invención, por ejemplo, las sales de sulfato y ácido silícico, por ejemplo, Sipemat® de la compañía Degussa.

- En el procedimiento conforme a la presente invención, en el paso procedimental (a), (b) y/o, si fuera necesario, (c), puede realizarse generalmente una operación de procesamiento, particularmente un secado y/o una purificación y/o una clasificación del sistema de encapsulado, por ejemplo, tras la aplicación de la(s) respectiva(s) capa(s) de recubrimiento, por métodos habituales, por ejemplo, mediante criodesecación (liofilizado), evaporación del agente dispersante, preferentemente a una temperatura de aprox. 40 °C a 60 °C en una instalación de capa fluidizada, ultrafiltración, diálisis, secado por atomizado en condiciones suaves o tamizado.

- La operación de procesamiento, por ejemplo, secado y/o purificación y/o clasificación, efectuada, si fuera necesario, en el paso procedimental (d) puede realizarse asimismo por métodos habituales – como los descritos anteriormente -. Aquí puede realizarse también una configuración respecto al sistema de encapsulado, por ejemplo, mediante redondeo o similar.

- En el procedimiento conforme a la presente invención se pueden obtener sistemas de encapsulado cargados con al menos un ácido peroxicarboxílico orgánico, particularmente ácido imidoperoxicarboxílico, con un tamaño medio (diámetro esférico, granulometría) de 20 µm a 4.000 µm, preferentemente de 50 µm a 3.000 µm, más preferentemente de 100 µm a 2.000 µm, de forma que sea posible un ajuste selectivo del tamaño del sistema de encapsulado correspondientemente a su respectivo empleo ulterior.

Si fuera necesario, puede realizarse - si esto fuera necesario respecto al empleo o se deseara - una separación del sistema de encapsulado conforme a la presente invención correspondientemente a su tamaño y/o granulometría, por ejemplo, por medio de tamizado.

- 50 En el procedimiento conforme a la presente invención, la proporción de la respectiva capa de recubrimiento de la envoltura de encapsulado puede ser del 1 al 15% en peso, preferentemente del 1,5 al 10% en peso, más preferentemente del 2 al 10% en peso, relativo al sistema de encapsulado. La proporción de toda la envoltura de encapsulado, comprendiendo las respectivas capas de recubrimiento, puede valer además hasta un 70% en peso, relativo al sistema de encapsulado. El peso molecular del polielectrolito en la respectiva capa de recubrimiento

debería ser ≥ 1.000 , preferentemente ≥ 10.000 , preferentemente ≥ 15.000 . El contenido en ácido peroxicarboxílico orgánico, particularmente ácido imidoperoxycarboxílico, preferentemente PAP, puede ser $\geq 30\%$ en peso, preferentemente $\geq 40\%$ en peso, preferentemente $\geq 50\%$ en peso, relativo al sistema de encapsulado. En función del empleo debería efectuarse además un ajuste del contenido en ácido peroxicarboxílico, por ejemplo, frente a los
5 antecedentes del aumento de la seguridad en la manipulación del sistema de encapsulado conforme a la presente invención. Así puede no resultar deseable y/o practicable, si fuera necesario, por motivos de seguridad del producto, un contenido demasiado alto en ácidos peroxicarboxílicos. Para estos casos, el contenido en ácido peroxicarboxílico no debería superar, por ejemplo, el 50% en peso, relativo al sistema de encapsulado.

Según un modo de ejecución especialmente preferente conforme a la presente invención, en el que la envoltura de
10 encapsulado del sistema de encapsulado comprende cuatro capas de recubrimiento, la proporción de la primera capa de recubrimiento comprendiendo al menos un tensioactivo catiónico y/o polímero, así como de la tercera capa de recubrimiento comprendiendo al menos un polímero catiónico y/o tensioactivo catiónico, asciende en cada caso a del 2 al 5% en peso y la proporción de la segunda, así como cuarta capas de recubrimiento comprendiendo, en cada caso, al menos un polielectrolito aniónico y/o al menos un tensioactivo aniónico asciende en cada caso a del 5
15 al 10% en peso, en cada caso relativo al sistema de encapsulado.

Las proporciones preferentes conformes a la presente invención de las respectivas capas de recubrimiento se seleccionan para posibilitar una función protectora efectiva, así como una buena liberación en el licor de lavado en lo que al ácido peroxicarboxílico a encapsular se refiere. Aquí se aplican, conforme a la presente invención - tal y como se ha indicado ya - y de manera especialmente preferente, sistemas de recubrimiento, cuyos espesores de
20 capa de envoltura sean claramente mayores que los de una capa con espesor molecular, de forma que pueda originarse la formación de una capa límite complejada entre las capas individuales de recubrimiento, así como capas con polielectrolitos y/o tensioactivos iónicos no-complejados, particularmente hidrosolubles en el licor de lavado y de limpieza.

El sistema de encapsulado elaborado por el procedimiento conforme a la presente invención tiene un llamado
25 "efecto controlled-released" ("efecto de liberación controlada"). Por "efecto controlled-released" debe entenderse particularmente un ligero retardo, preferentemente de entre 1 y 15 minutos, de la descomposición/disolución de las cápsulas durante su empleo, por ejemplo, en un licor de lavado, y/o un retardo de la liberación del ácido peroxicarboxílico del sistema de encapsulado conforme a la presente invención.

En el contexto del procedimiento conforme a la presente invención, finalmente puede preverse adicionalmente la
30 aplicación de otra envoltura y/o capa de recubrimiento ("coating") sobre el sistema de encapsulado conforme a la presente invención, originándose un efecto estabilizante adicional respecto al ácido peroxicarboxílico orgánico a estabilizar y/o a encapsular. Por ejemplo, en esta envoltura adicional puede incorporarse un agente complejante, que pueda complejar los iones metálicos pesados, de forma que pueda impedirse, al menos considerablemente, una descomposición catalizada por metales pesados del ácido peroxicarboxílico. La aplicación de una envoltura
35 adicional puede servir además para modificar la velocidad de disolución adicionalmente y ajustarla de manera deseada; de este modo puede lograrse un "efecto controlled-released" adicional respecto al ácido peroxicarboxílico contenido en el sistema de encapsulado conforme a la presente invención. La aplicación de la envoltura adicional ("coater") puede efectuarse de manera conocida por el experto, por ejemplo, a través de procedimientos de capa fluidizada o por adsorción del material de recubrimiento adicional ("material de recubrimiento") sobre el sistema de
40 encapsulado a partir de una disolución, pulverización de una disolución o fusión del material de recubrimiento sobre el sistema de encapsulado y posterior evaporación del disolvente, preferentemente agua, o por envoltura ("coating") en el mezclador, caldera. Conforme a la presente invención se pueden emplear además materiales conocidos por el experto como sustancias de recubrimiento adicionales, como por ejemplo, compuestos inorgánicos, por ejemplo, sales y óxidos inorgánicos, particularmente sulfatos o fosfatos, o, por el contrario, compuestos de alto peso
45 molecular, como los polímeros orgánicos, por ejemplo, éter de celulosa, polivinilalcohol (PVAI), polivinilpirrolidona (PVP).

Por otra parte, en el procedimiento conforme a la presente invención puede aplicarse, por ejemplo, sobre el ácido peroxicarboxílico orgánico, preferentemente antes de la aplicación de las capas de recubrimiento y/o envoltura de
50 encapsulado, una sustancia, que pueda sufrir, a una temperatura inferior a 80 °C, particularmente inferior a 70 °C, reacciones endotérmicas particularmente consigo misma, por ejemplo, reacciones de escisión del agua de cristalización o reacciones de descomposición. Esta sustancia puede estar también, conforme a la presente invención, combinada, particularmente mezclada, con el ácido peroxicarboxílico. Una sustancia de este tipo es, por ejemplo, el ácido bórico. En el contexto de la presente invención, esta sustancia puede aplicarse, preferentemente antes de la aplicación de las capas de recubrimiento y/o envoltura de encapsulado, directamente sobre el ácido
55 peroxicarboxílico, pudiendo emplearse, por ejemplo, los mismos pasos procedimentales que para la formación de la otra envoltura ("coating"). La sustancia añadida conlleva un aumento de la seguridad en la manipulación del sistema de encapsulado conforme a la presente invención, ya que puede absorber y/o compensar un calor de reacción surgente, si fuera necesario. Por calor de reacción puede entenderse un aumento de la temperatura

surgente localmente en el sistema de encapsulado, que puede estar producida por una descomposición exotérmica del ácido peroxycarboxílico que se verifique y/o comience localmente, pero también un aumento de la temperatura surgente en un recipiente y/o en la propia dispersión - por ejemplo, durante el almacenamiento -. La sustancia añadida, por ejemplo, ácido bórico, puede introducirse también en las capas de recubrimiento y/o envoltura de encapsulado. Conforme a la presente invención se prefiere, sin embargo, una aplicación sobre el ácido peroxycarboxílico y/o una combinación y/o mezcla con el ácido peroxycarboxílico, ya que esto conlleva una mayor efectividad en lo a la seguridad en la manipulación que se refiere.

El sistema de encapsulado obtenido por el procedimiento conforme a la presente invención en el paso procedimental (b), (c) y/o, si fuera necesario, (d), puede formularse por ejemplo, - junto con otros constituyentes - para dar un detergente o producto de limpieza, particularmente un detergente o producto de limpieza líquido. Además, el detergente o producto de limpieza no debería contener al menos esencialmente ningún ión haluro, particularmente ningún ión cloruro y/o la cantidad de iones haluro, particularmente iones cloruro, es de, como máximo, 500 ppm, preferentemente de, como máximo, 100 ppm, de manera especialmente preferente de, como máximo, 30 ppm. El valor del pH debería valer, como máximo, 7, particularmente entre 3,5 y 7, preferentemente entre 4,0 y 6,5, de manera especialmente preferente entre 4,5 y 6. El detergente o producto de limpieza puede contener además al menos un agente complejante; este puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo formado por la quinolina y/o sus sales, polifosfonatos de metal alcalino, ácido picólico y ácido dipicólico, ácidos mono- o polifosfónicos, particularmente ácido 1-hidroxiethyliden-1,1-difosfónico (HEDP), ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopenta(metileno)fosfónico (DTPMP), azacicloheptandifosfonato (AHP), ácido nitrilotriacético (NTA), citrato y/o ácidos dicarboxílicos de cadena corta; estos agentes complejantes se emplean en el marco del procedimiento conforme a la presente invención, particularmente para la complejación de iones metálicos pesados. El detergente o producto de limpieza puede tener además, si fuera necesario, al menos un disolvente miscible en agua con un bajo poder de dilución (por ejemplo, en concentraciones de preferentemente más del 20% en peso, de manera especialmente preferente más del 30% en peso, relativo al detergente o producto de limpieza) para el ácido peroxycarboxílico orgánico, particularmente ácido imidoperoxycarboxílico, o, por el contrario, el disolvente miscible en agua es el agente dispersante de la dispersión. El disolvente puede ser, por ejemplo, glicerina. El disolvente preferente conforme a la presente invención es, sin embargo, el agua. Puede añadirse además, si fuera necesario, al menos una catalasa al detergente o producto de limpieza. Para detalles adicionales respecto al detergente o producto de limpieza puede hacerse referencia a las siguientes ejecuciones.

El procedimiento conforme a la presente invención es igualmente un procedimiento para la estabilización de ácidos peroxycarboxílicos, particularmente ácidos imidoperoxycarboxílicos, preferentemente PAP, y/o un procedimiento para el incremento de la almacenabilidad de los ácidos peroxycarboxílicos, particularmente ácidos imidoperoxycarboxílicos, preferentemente PAP.

Conforme a un modo de ejecución típico, el procedimiento conforme a la presente invención puede efectuarse como sigue: Para el encapsulado y/o protección del ácido peroxycarboxílico, particularmente ácido imidoperoxycarboxílico (por ejemplo, PAP), presente en forma de partículas sólidas, particularmente en forma cristalina, se aplica una envoltura de encapsulado en el contexto de un procedimiento multicapa sobre el ácido peroxycarboxílico. Para ello se aplica un polielectrolito o un tensioactivo con una carga neta positiva, como primera capa, sobre el PAP. Como los de cristales PAP poseen también una pequeña carga superficial negativa para valores débilmente ácidos del pH, resulta favorable emplear un material catiónico para esta primera capa. Como tensioactivos catiónicos pueden utilizarse tensioactivos catiónicos habituales, por ejemplo, sales cuaternarias de amonio, cuyo radical amonio corresponde a la Fórmula general $R_1R_2R_3N^+$, representando los radicales R_1 , R_2 y R_3 , idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquil, alquilen o alquilil lineal o ramificado con de 1 a 40 átomos de carbono, particularmente de 1 a 25 átomos de carbono, como los tensioactivos de alquildimetilamonio, esterquats y además sales de N-alquilpiridinio. Se ha comprobado como favorable, que los contraiones de los tensioactivos no sean ningún ión haluro. Resultan apropiados, por ejemplo, los aniones metilsulfato, sulfato, fosfato, tosilato o cumolsulfonato. Alternativamente, puede emplearse un polímero catiónico como material para la primera capa. Resultan apropiados los polímeros portadores de grupos amino, imino o imidazol cuaternizados, por ejemplo, polímeros de polidialildimetilamonio. Resultan además apropiados todos los polímeros de designación general "Polyquaternium®" conocidos, por ejemplo, de aplicaciones cosméticas, siendo especialmente apropiados aquellos, cuyos contraiones no sean ningún ión haluro, particularmente cloruro. Como segunda capa se aplica un polímero de carga opuesta. Puesto que como primera capa se emplea un material catiónico, le sigue ahora un material aniónico. Aquí se prefieren especialmente los polímeros sintéticos, como los ácidos policarboxílicos y sus sales parciales. Resultan apropiados, por ejemplo, los ácidos poliacrílico y polimaleico y sus copolímeros. Resultan además apropiados los ácidos sulfónicos poliméricos, por ejemplo, ácido poliestirenosulfónico y sus sales parciales. También son posibles los polímeros sulfonados de manera similar a un polímero. Además, también pueden emplearse polímeros aniónicos naturales, como por ejemplo, ácido alginico, xantán, etc. Por otra parte, son también posibles los polímeros naturales derivados, como la carboximetilcelulosa. Opcionalmente puede aplicarse ahora una tercera, cuarta, etc., capa, que consista en cada caso en un material cargado opuestamente a la capa precedente. Para la segunda, tercera, cuarta, etc., capa pueden emplearse, sin

embargo, preferentemente polímeros frente a los tensioactivos, tensioactivos, así como mezclas de polímeros con tensioactivos igualmente cargados, sin la menor dificultad. En el contexto de la presente invención, los materiales de las capas de recubrimiento se rocían, por ejemplo, alternativamente en una instalación de capa fluidizada como disolución acuosa ácida, preferentemente con un valor del pH de aprox. 3,5. Resulta apropiado operar en una instalación de capa fluidizada, en la que el material de recubrimiento pueda inyectarse y/o rociarse a través de al menos dos difusores, alimentados desde diferentes tanques de almacenamiento. Mediante el atomizado alternante desde ambos difusores o mediante el transporte espacial del material a recubrir (partículas de ácido peroxicarboxílico, sistema de encapsulado inacabado) desde una zona, rociada con una disolución y/o dispersión, hasta otra zona, rociada con la otra disolución y/o dispersión, puede efectuarse la aplicación de las capas de recubrimiento y/o de la envoltura multicapa de encapsulado sin grandes costes de limpieza o modificación del equipo. Resultan además apropiados, particularmente para la aplicación de la primera capa, los dispositivos de secado por atomizado y, para las demás capas, los sistemas Wurster de recubrimiento, pero también otros equipos para el recubrimiento de partículas macroscópicas, por ejemplo, mezcladoras de tambor, tambores de recubrimiento, mezcladores, etc. Durante la pulverización de la primera capa se pueden formar opcionalmente aglomerados de un tamaño de partícula deseado. El tamaño de partícula se encuentra en el rango de 50 a 3.000 μm , preferentemente de 100 a 200 μm . Durante la pulverización de cada una de las demás capas se forma un complejo de capa límite (por ejemplo, un complejo polianión/polición, etc.) en la capa límite respecto a la capa precedente. Este es, en función de la estequiometría, hidrosoluble, moderadamente hidrosoluble o – particularmente en el caso de una neutralización de la carga - insoluble; a este respecto puede hacerse referencia a las ejecuciones indicadas anteriormente.

Se ha descubierto además sorprendentemente, que estas capas elaboradas en un procedimiento multipaso brindan una protección especialmente buena para los PAP en una formulación líquida de detergente o producto de limpieza de base agua, particularmente en una formulación líquida de detergente o producto de limpieza de base agua. Los sistemas de encapsulado especialmente favorables según la presente invención pueden obtenerse al no consistir y/o presentar una clase de capas de recubrimiento - preferentemente las capas catiónicas de recubrimiento – (en) sustancias permanentemente catiónicas, sino (en) sustancias catiónicas dependientes del valor del pH. Como tensioactivos catiónicos dependientes del valor del pH, protonados a valor ácidos del pH, y en cambio neutros a valores neutros del pH, sirven los tensioactivos de base aminóxido o fosfinóxido, además de los tensioactivos de base piridinio. Como polímeros catiónicos dependientes del valor del pH sirven aquellos que contengan grupos amino, imino, aminóxido, fosfinóxido o N-óxido de piridina. Un ejemplo es el N-óxido de polivinilpiridina. Estas sustancias producen una envoltura de encapsulado estable en una formulación detergente líquida débilmente ácida, que le proporcionen un buen efecto protector para el blanqueante (por ejemplo, PAP). En caso de neutralización del valor del pH en el licor de lavado, se disuelven mejor. Los recubrimientos conformes a la presente invención pueden contener otras sustancias. Estas pueden servir para neutralizar los iones metálicos pesados, que promuevan la descomposición del blanqueante. Son agentes complejantes especialmente apropiados, por ejemplo, nitrato, EDTA, fosfatos y de manera especialmente preferente fosfonatos, como HDEP. Otros aditivos pueden servir, por ejemplo, para influir positivamente sobre las propiedades mecánicas de las capas. Para ello pueden emplearse, por ejemplo, plastificantes. Resultan apropiados los plastificantes habituales para los polímeros hidrosolubles, por ejemplo, polietilenglicol (PEG), glicerina, glicoles o triacetina, etc. Conforme a este modo de ejecución típico de la presente invención se obtiene, por tanto, un sistema de encapsulado multicapa, que contenga un blanqueante, preferentemente PAP, como material del núcleo con una envoltura de encapsulado multicapa, al menos bicapa, consistente en tensioactivos iónicos y/o polímeros iónicos cargados, en cada caso, en sentido contrario.

De acuerdo con un segundo aspecto, otro objetivo de la presente invención es el sistema de encapsulado obtenible según con el procedimiento de acuerdo con la invención.

El ácido peroxicarboxílico a encapsular orgánico es particularmente se seleccionan entre mono- y ácidos diperoxycarboxílicos, particularmente ácido dodecanperoxicarboxílico y preferentemente ácidos imidoperoxycarboxílicos, de manera especialmente preferente ácido 6-ftalimidoperoxycaproico (ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico, PAP). El ácido peroxicarboxílico debería tener además, a presión atmosférica, un punto de fusión superior a 25 °C, particularmente superior a 35 °C, preferentemente superior a 45 °C, preferentemente superior a 50 °C, de manera especialmente preferente superior a 100 °C.

Conforme a la presente invención, la envoltura de encapsulado multicapa, comprendiendo al menos dos capas de recubrimiento, que rodea al ácido peroxicarboxílico a encapsular, es tal, que el ácido peroxicarboxílico a encapsular está completamente rodeado por la envoltura de encapsulado, de forma que el ácido peroxicarboxílico no entre, al menos esencialmente, en contacto directo con el entorno, particularmente agente dispersante, es decir, que el ácido peroxicarboxílico a encapsular se encuentra en el sistema de encapsulado conforme a la presente invención como material del núcleo, rodeado por la envoltura de encapsulado multicapa, comprendiendo al menos dos capas de recubrimiento.

Para detalles adicionales respecto al sistema de encapsulado conforme a la presente invención puede hacerse

referencia a las ejecuciones indicadas anteriormente del procedimiento conforme a la presente invención, que sirven correspondientemente para el sistema de encapsulado conforme a la presente invención.

5 En el sistema de encapsulado conforme a la presente invención, la proporción de la respectiva capa de recubrimiento de la envoltura de encapsulado es del 1 al 15%, preferentemente del 1,5 al 10%, más preferentemente del 2 al 10% en peso, relativo al sistema de encapsulado. La proporción de toda la envoltura de encapsulado comprendiendo las respectivas capas de recubrimiento puede valer además hasta el 70% en peso, relativo al sistema de encapsulado. El peso molecular del polielectrolito en las respectivas capas de recubrimiento debería ser ≥ 1.000 , preferentemente ≥ 10.000 , más preferentemente ≥ 15.000 . El contenido en ácido peroxicarboxílico orgánico, particularmente ácido imidoperoxycarboxílico, por ejemplo, PAP, es $\geq 30\%$ en peso, preferentemente $\geq 40\%$ en peso, más preferentemente $\geq 50\%$ en peso, relativo al sistema de encapsulado.

10 En el contexto de la presente invención, la liberación del ácido peroxicarboxílico a encapsular, particularmente ácido imidoperoxycarboxílico, por ejemplo, PAP, del sistema de encapsulado puede realizarse, en caso de empleo, particularmente en un licor de lavado. La liberación puede efectuarse además particularmente por disolución parcial y/o disolución, dispersión y/o solubilización de las capas de recubrimiento, por ejemplo, aumentando valor del pH y/o reactivando el tensioactivo, particularmente mediante efecto tensioactivo y efecto de la mecánica de lavado en el licor de lavado. Cuando se trate, por ejemplo, de un concentrado detergente o de limpieza, que contenga el sistema de encapsulado conforme a la presente invención, así como tensioactivos en forma inactiva (por ejemplo, mediante desalación, por ejemplo, con sulfato sódico y/o en forma de cristales líquidos), los tensioactivos se transformarán, al diluir este concentrado en el contexto del empleo en el licor de lavado, de su forma inactiva y/o desalada a su forma activa, de forma que los tensioactivos activados de este modo puedan atacar y/o disolver, dispersar y/o solubilizar, las capas de recubrimiento y/o envoltura de encapsulado. Durante la dilución en el licor de lavado aparece al mismo tiempo un salto del valor del pH, de forma que la solubilidad del ácido peroxicarboxílico aumente claramente. La liberación del ácido peroxicarboxílico, particularmente ácido imidoperoxycarboxílico (PAP), del sistema de encapsulado en el licor de lavado puede realizarse también por procesos osmóticos y/o procesos de difusión. Así pueden difundirse, por ejemplo, moléculas de agua a lo largo del gradiente de concentración a través de la envoltura de encapsulado semipermeable, es decir, permeable al agua e impermeable al ácido diperoxycarboxílico, en la zona del núcleo del sistema de encapsulado y conducir allí para un valor apropiado del pH del licor de lavado, particularmente para un valor del pH ≥ 7 , a una disolución parcial y/o disolución del ácido peroxicarboxílico. Sin querer encasillarse en una teoría, de este modo puede generarse una alta presión osmótica en la cápsula, que puede conducir, por así decirlo, a un agrietamiento de la envoltura de encapsulado con liberación simultánea del ácido peroxicarboxílico en el licor de lavado. Sin querer encasillarse en una teoría, puede realizarse una disolución parcial y/o disolución de la envoltura de encapsulado y/o de las capas de recubrimiento mediante un incremento del valor del pH en el licor de lavado, de forma que - tal y como se ha indicado ya - los polielectrolitos catiónicos y/o tensioactivos catiónicos, cuya carga eléctrica depende del valor del pH, se neutralizan y, por tanto, la envoltura de encapsulado puede ser atacada y/o disolverse fácilmente. Finalmente, también los procedimientos mecánicos son importantes, por ejemplo, la destrucción mecánica del sistema de encapsulado por parte de las piezas de la colada presentes en el licor de lavado y/o mediante contacto con el tambor de lavado. También es posible particularmente una combinación de los procesos individuales citados anteriormente respecto a la liberación del ácido peroxicarboxílico de los sistemas de encapsulado conformes a la presente invención.

35 El sistema de encapsulado conforme a la presente invención presenta numerosas posibilidades de aplicación. Así, el sistema de encapsulado conforme a la presente invención puede utilizarse - conforme a otro aspecto de la presente invención - en detergentes y productos de limpieza, particularmente en detergentes y productos de limpieza líquidos, agentes de cuidado dental, tintes capilares y para composiciones decolorantes y/o blanqueantes para aplicaciones industriales.

45 El sistema de encapsulado conforme a la presente invención puede utilizarse aquí también como "sistema de reparto" para la liberación controlada de los ácidos peroxicarboxílicos, pudiendo controlarse la liberación del ácido peroxicarboxílico particularmente mediante la composición y/o mediante el número de capas de recubrimiento rodeando, al menos esencialmente, el ácido peroxicarboxílico. Por composición se entiende aquí, conforme a la presente invención, particularmente el tipo y/o cantidad del polielectrolito apropiado y/o del tensioactivo iónico apropiado en la respectiva capa de recubrimiento. Puede realizarse además un control de la liberación del ácido peroxicarboxílico particularmente a través la hidrosolubilidad del ácido peroxicarboxílico como tal y/o de la hidrosolubilidad en función del valor del pH del agente dispersante respecto a la respectiva capa de recubrimiento. Otra posibilidad de modificación la representa la aplicación de una envoltura adicional ("coating") sobre el sistema de encapsulado conforme a la presente invención.

55 El sistema de encapsulado conforme a la presente invención puede emplearse particularmente como "sistema de reparto", en el que los ácidos peroxicarboxílicos se desprenden a lo largo de un gran periodo de tiempo mediante una liberación prolongada y/o retardada ("efecto sustained-release" o "efecto de liberación sostenida").

Otro objeto de la presente invención - conforme a otro aspecto de la presente invención – son los detergentes y productos de limpieza, particularmente detergentes y productos de limpieza líquidos, agentes de cuidado dental, agentes de cuidado capilar, composiciones colorantes y/o blanqueantes para aplicaciones industriales, que contengan al sistema multicapa de encapsulado conforme a la presente invención, cargado con al menos un ácido peroxycarboxílico orgánico, particularmente ácido imidoperoxycarboxílico.

Los detergentes y productos de limpieza conformes a la presente invención, que contengan al sistema de encapsulado conforme a la presente invención, se pueden emplear tanto en el ámbito del hogar como también en el ámbito industrial. Los detergentes y productos de limpieza conformes a la presente invención son particularmente detergentes y productos de limpieza líquidos, que contienen al sistema de encapsulado conforme a la presente invención.

Los detergentes y productos de limpieza conformes a la presente invención se pueden emplear para la limpieza de superficies duras y/o blandas, particularmente de superficies textiles. Los detergentes y productos de limpieza conformes a la presente invención se pueden emplear particularmente como detergentes lavavajillas, limpiadores multipropósito, limpiadores para el baño, limpiadores para suelos, limpiadores para el automóvil, limpiacristales, agentes de cuidado y/o limpiadores del mobiliario, limpiadores para fachadas, detergentes, por ejemplo, de manera especialmente preferente como detergentes. Los detergentes y productos de limpieza conformes a la presente invención son además preferentemente apropiados para la limpieza de, por ejemplo, fibras, tejidos, alfombras.

Los detergentes y productos de limpieza conformes a la presente invención contienen, junto al sistema de encapsulado conforme a la presente invención, constituyentes y/o componentes habituales (por ejemplo, tensioactivos, fragancias, colorantes, enzimas, estabilizadores enzimáticos, sustancias aromáticas y/o materiales estructurales, medios de ajuste del valor del pH, otros blanqueantes, activadores del blanqueado, protectores de la plata, sustancias que repelen la suciedad, aclarantes ópticos, inhibidores del engrisado, auxiliares de desintegración, espesantes, antiespumante y/o inhibidores de la espuma, agentes complejantes para metales pesado, sustancias que repelen la suciedad y/o repelentes de manchas, inhibidores de la transferencia, disolventes, aclarantes ópticos y/o otros constituyentes habituales), debiendo prestarse atención, en el contexto de la presente invención, a la compatibilidad de los constituyentes y/o componentes individuales, tanto entre ellos como también teniendo en cuenta el sistema de encapsulado conforme a la presente invención y/o los ácidos peroxycarboxílicos encapsulados en él, lo que se realiza mediante selección selectiva de los constituyentes y/o componentes y/o de sus respectivas razones de concentraciones. De este modo puede evitarse una interacción no deseada de estos constituyentes y/o componentes con el sistema de encapsulado conforme a la presente invención y/o los ácidos peroxycarboxílicos allí almacenados. Tal y como se expone a continuación aún más a fondo, mediante la selección selectiva de determinados constituyentes y/o componentes y/o sus razones de concentraciones puede originarse un efecto estabilizante respecto al sistema de encapsulado conforme a la presente invención y/o los ácidos peroxycarboxílicos allí encapsulados.

Un detergente o producto de limpieza conforme a la presente invención, particularmente detergente o producto de limpieza líquido, comprende, por ejemplo, los siguientes constituyentes:

(i) Sistema de encapsulado cargado con al menos un ácido peroxycarboxílico orgánico, particularmente ácido imidoperoxycarboxílico, conforme a la presente invención, preferentemente en concentraciones del 0,1 al 20% en peso; y/o

(ii) Tensioactivos, particularmente tensioactivos catiónicos y/o aniónicos, preferentemente en concentraciones del 5 al 30% en peso, y/o tensioactivos no-iónicos, preferentemente en concentraciones del 0 al 30% en peso; y/o

(iii) si fuera necesario, electrolitos, particularmente sales inorgánicas y/u orgánicas, preferentemente sulfato sódico, preferentemente en concentraciones del 0 al 30% en peso; y/o

(iv) si fuera necesario, agente complejante, seleccionado particularmente del grupo compuesto por quinolina y/o sus sales, polifosfonatos de metal alcalino, ácido picólico y ácido dipicólico, ácidos mono- o polifosfónicos, particularmente ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP), ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP), azacicloheptandifosfonato (AHP), ácido nitrilotriacético (NTA), citrato y/o ácidos dicarboxílicos de cadena corta, preferentemente en concentraciones del 0 al 5% en peso; y/o

(v) si fuera necesario, enzimas, como proteasas, amilasas, celulasas y/o lipasas, si fuera necesario, junto con estabilizadores enzimáticos, preferentemente en concentraciones del 0 al 10% en peso; y/o

(vi) si fuera necesario, material estructural, particularmente ácidos grasos, preferentemente ácidos grasos saturados y/o ramificados, particularmente con un punto de fusión inferior a 30 °C, y/o ácido cítrico y/o citrato, preferentemente en concentraciones del 0 al 15% en peso; y/o

(vii) si fuera necesario, fragancias, preferentemente en concentraciones del 0 al 5% en peso; y/o

(viii) si fuera necesario, auxiliares, como antiespumante, reguladores del pH, modificadores reológicos (espesantes), disolventes, colorantes; y/o

(ix) si fuera necesario, otros habituales constituyentes, como aclarantes; y/o

(x) agua;

5 siendo todas las descripciones en peso relativas al el detergente y/o producto de limpieza.

En los detergentes y/o productos de limpieza conformes a la presente invención, particularmente detergentes y productos de limpieza líquidos, los tensioactivos de la formulación detergente y de limpieza pueden desactivarse, particularmente mediante desalación, es decir, inducción de una separación de fases en una fase continua pobre en tensioactivos y una fase preferentemente lamelar, generalmente altamente viscosa, cristalina o cristalina líquida rica en tensioactivos, preferentemente introduciendo un compuesto de sulfato, de manera especialmente preferente sulfato sódico, en la formulación de detergente o producto de limpieza. Además, en la formulación de detergente o producto de limpieza se evita y/o previene, al menos considerablemente, particularmente una disolución y/o ataque del sistema de encapsulado y/o del ácido peroxicarboxílico orgánico, particularmente ácido imidoperoxicarboxílico. Conforme a la presente invención, el término "fase continua" designa al agente dispersante con los componentes o constituyentes allí disueltos (por ejemplo, sales, tensioactivos). Conforme a la presente invención se prefiere el agua como agente dispersante.

A este respecto, el solicitante podría demostrar que los ácidos peroxicarboxílicos orgánicos, particularmente PAP, se desintegran rápidamente en presencia de tensioactivos activos (es decir, tensioactivos presentes en la formulación de detergente o producto de limpieza en forma libre y/o micelar), ya que los ácidos peroxicarboxílicos son disueltos de manera reforzada por los tensioactivos y son extremadamente inestables en este estado disuelto. Los tensioactivos no-iónicos (tensioactivos no iónicos), por ejemplo, a base de de alquilpoliglicoléter, conducen además particularmente a una descomposición acelerada de los ácidos peroxicarboxílicos. Añadiendo sulfato se desactivan los tensioactivos al menos parcialmente, lo que se efectúa particularmente por desalación, transformándose los tensioactivos desde la forma activa, particularmente micelar, a una forma preferentemente lamelar, cristalina o líquido-cristalina (formación de cristales o de cristales líquidos). Estos propios cristales líquidos, que pueden separarse, por ejemplo, por centrifugación, deberían tener una alta viscosidad. El contenido de tensioactivos libres en las formulaciones de detergentes y productos de limpieza conformes a la presente invención y/o en la fase continua de las formulaciones de detergentes y productos de limpieza conformes a la presente invención debería ser además, en todo caso, del 1%.

La concentración de sulfato en el detergente o producto de limpieza conforme a la presente invención debería seleccionarse de forma que, al introducir el detergente o producto de limpieza en el licor de lavado, los tensioactivos se encuentren de nuevo en forma activa, lo que puede lograrse, por ejemplo, con un efecto de dilución al introducir el detergente o producto de limpieza en el licor de lavado. La concentración debería seleccionarse particularmente de forma que - tal y como se ha mencionado anteriormente - en la fase continua del detergente o producto de limpieza no-diluido haya menos del 1% de tensioactivo disuelto y al bajar la temperatura, particularmente para bajadas de la temperatura hasta 0 °C, no se verifique ninguna cristalización del sulfato.

Ya que particularmente los tensioactivo no-iónicos son problemáticos en lo que a la estabilidad del ácido peroxicarboxílico se refiere, los detergentes y productos de limpieza conformes a la presente invención presentan una razón tensioactivo no iónico/tensioactivo cargado correspondientemente ajustada y/u optimizada. El contenido en alquilpoliglicoléteres debería ser además lo más bajo posible.

En el contexto de la presente invención, los detergentes y productos de limpieza conformes a la presente invención, particularmente detergentes y productos de limpieza líquidos, deberían no contener, al menos esencialmente, ningún ión haluro, particularmente cloruro. La cantidad de iones haluro, particularmente cloruro, asciende preferentemente a, como máximo, 500 ppm, preferentemente, como máximo, 100 ppm, de manera especialmente preferente, como máximo, 30 ppm. El solicitante ha descubierto sorprendentemente que una alta concentración de iones haluro, particularmente iones cloruro, como la que resulta habitual, por ejemplo, en los detergentes y productos de limpieza convencionales debido a las impurezas de algunas materias primas y/o constituyentes, conlleva una descomposición reforzada de los ácidos peroxicarboxílicos. Por tanto, una reducción de la concentración de iones haluro, particularmente iones cloruro, puede conducir a una descomposición reducida del ácido peroxicarboxílico. Una baja concentración de iones cloruro puede obtenerse, conforme a la presente invención, particularmente empleando compuestos sulfato, metilsulfato, fosfato, tosilato o cumolsulfonato, particularmente respecto a los tensioactivos de la formulación de detergente o producto de limpieza. Deberían seleccionarse además materias primas y/o constituyentes, que tengan un contenido en cloruro especialmente bajo (por ejemplo, empleo de componentes esencialmente libres de haluros, como por ejemplo, tensioactivos libres de haluros, fosfonatos libres de haluros).

Los detergentes y productos de limpieza conformes a la presente invención deberían tener además un valor del pH de, como máximo, 7, particularmente un valor del pH de 3,5 a 7, preferentemente de 4,0 a 6,5, de manera especialmente preferente de 4,5 a 6, de manera muy especialmente preferente de aprox. 5. Los blanqueantes a base de ácidos peroxicarboxílicos, como PAP, pueden estabilizarse sorprendentemente en un entorno ácido, particularmente para un valor del pH $\leq 3,5$, de manera relativamente eficaz, mientras que para valores neutros o alcalinos del pH se verifica una descomposición relativamente rápida de los ácidos peroxicarboxílicos, como PAP. La reducción del valor del pH en los detergentes y productos de limpieza conformes a la presente invención puede realizarse, por ejemplo, añadiendo sales ácidas. Se prefieren los bisulfatos y/o bicarbonatos o ácidos policarboxílicos orgánicos, que pueden emplearse, por ejemplo, al mismo tiempo también como sustancias estructurales. Los fosfonatos utilizados como agente complejante pueden introducirse además como ácidos fosfónicos y ajustar, a continuación, el valor deseado del pH añadiendo álcalis.

Los detergentes o productos de limpieza conformes a la presente invención pueden contener al menos un ácido graso. Además, conforme a la presente invención se prefieren los ácidos grasos saturados y/o ramificados, particularmente con un punto de fusión inferior a 30 °C. En el contexto de la presente invención puede emplearse, por ejemplo, Isocarb-16® de la compañía Sasol en los detergentes o productos de limpieza conformes a la presente invención.

Los detergentes o productos de limpieza conformes a la presente invención presentan un contenido optimizado de ácido cítrico y/o citrato. Tal y como ha descubierto el solicitante, el ácido cítrico y/o citrato puede conducir a una descomposición de los ácidos peroxicarboxílicos, particularmente PAP. No obstante, puede ser preciso, si fuera necesario, introducir ácido cítrico y/o citratos en el detergente o producto de limpieza y/o en el agente dispersante para las cápsulas conformes a la presente invención (por ejemplo, como material estructural y/o como agente complejante). Sin embargo, las concentraciones empleadas no deberían ser además demasiado alta y ajustarse respecto a los ácidos peroxicarboxílicos, particularmente PAP.

El detergente o producto de limpieza conforme a la presente invención puede contener además al menos un agente complejante, que puede seleccionarse particularmente del grupo formado por la quinolina y/o sus sales, ácidos mono- o polifosfónicos, particularmente ácido 1-hidroxietiliden-1,2-difosfónico (HEDP), ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP) azacicloheptandifosfonato (AHP), ácido nitrilotriacético (NTA), citrato y/o ácidos dicarboxílicos de cadena corta. Otros ejemplos de agente complejante para metales pesados conforme a la presente invención son, por ejemplo, los aminoácidos policarboxílicos, ácidos aminohidroxipolicarboxílicos, ácidos polifosfónicos y aminoácidos polifosfónicos. Estos agentes complejantes se emplean conforme a la presente invención para inactivar y/o ligar eficazmente los iones metálicos pesados, que funcionan particularmente como catalizadores de procesos de oxidación y pueden conducir, por tanto, a una descomposición de los ácidos peroxicarboxílicos, como PAP, y que, pueden introducirse, por ejemplo, a través de líneas de agua o piezas metálicas de las instalaciones de producción o también a través de las materias primas y/o constituyentes en trazas en el detergente o producto de limpieza conforme a la presente invención.

Por otra parte, los detergentes y productos de limpieza conformes a la presente invención pueden contener, si fuera necesario, al menos un disolvente miscible en agua con un bajo poder de dilución para los ácidos peroxicarboxílicos orgánicos, como preferentemente glicerina.

Por otra parte, los detergentes y productos de limpieza conformes a la presente invención pueden contener, si fuera necesario, al menos una catalasa, para extraer eficazmente, si fuera necesario, peróxido de hidrógeno procedente de la reacción del ácido peroxicarboxílico con agua de la fase continua del producto, particularmente de la formulación detergente y de limpieza, de forma que particularmente las enzimas allí, si fuera necesario, existentes se protejan eficazmente antes de los procesos de oxidación, que pueden conducir, si fuera necesario, a una pérdida de actividad de las enzimas. Para este propósito, se puede añadir a los detergentes o productos de limpieza conformes a la presente invención igualmente al menos una peroxidasa y/o al menos un antioxidante, si fuera necesario, adicionalmente a la, al menos una, catalasa. Son antioxidantes preferentes conforme a la presente invención, por ejemplo, ácido ascórbico, tocoferol, ácido gálico o sus derivados.

La formulación de detergente o producto de limpieza conforme a la presente invención debería configurarse además de forma que esencialmente no ataque y/o disuelva particularmente el sistema de encapsulado conforme a la presente invención. Los componentes, empleados en el detergente o producto de limpieza conformes a la presente invención, deberían seleccionarse generalmente de forma que sean al menos esencialmente compatibles con el sistema de encapsulado conforme a la presente invención, es decir, particularmente en el propio detergente o producto de limpieza, particularmente en el período de tiempo antes de su empleo (tiempo de almacenamiento), no debería aparecer ninguna reacción química no deseada, como particularmente reacciones de descomposición, oxidación y/o reducción y/o reacciones de hidrólisis, entre estos componentes y el sistema de encapsulado, que conlleven una descomposición anticipada y una pérdida de actividad del ácido peroxicarboxílico.

Al mismo tiempo debería garantizarse, que en la propia formulación de detergente o producto de limpieza no se verifique ninguna liberación del ácido peroxycarboxílico, particularmente una separación y/o un ataque o disolución de la envoltura de encapsulado y/o de las capas de recubrimiento y/o que el ácido peroxycarboxílico no se disuelva debido a las razones osmóticas y/o se difunda del sistema de encapsulado. Esto puede garantizarse, conforme a la presente invención, en la formulación de detergente o producto de limpieza, por ejemplo, añadiendo sulfato en combinación con agua como disolvente, obteniéndose un aumento de la presión osmótica en la formulación de detergente o producto de limpieza. El valor del pH de la formulación de detergente o producto de limpieza debería encontrarse además en el rango ácido, particularmente como se ha definido anteriormente, de forma que el ácido peroxycarboxílico, por ejemplo, PAP, sea poco soluble y, por otro lado, si fuera necesario, las capas de recubrimiento existentes del sistema de encapsulado con tensioactivos catiónicos y/o polielectrolitos catiónicos dependientes del valor del pH, particularmente como se ha definido anteriormente, estén protonadas y tengan, por tanto, una hidrosolubilidad sólo baja.

La presente invención presenta una serie de ventajas frente al estado actual de la técnica:

La formación de la envoltura de encapsulado y/o de las capas de recubrimiento se lleva a cabo en el procedimiento conforme a la presente invención debido a las interacciones físico-químicas y/o físicas, de forma que, para la formación de la estructura de la cápsula, no se precise ningún paso de polimerización, particularmente paso de polimerización radical, tal y como es el caso en algunos procedimientos del estado de la técnica. Estas polimerizaciones conducen frecuentemente a la descomposición de los principios activos y/o efectivos, particularmente del ácido peroxycarboxílico sensible. Con la presente invención se proporciona, por tanto, un procedimiento de encapsulado orientado a los ácidos peroxycarboxílicos químicamente sensibles.

El procedimiento conforme a la presente invención tiene además la ventaja de que proporciona un sistema de encapsulado multicapa cargado con ácidos peroxycarboxílicos, particularmente ácidos imidoperoxycarboxílicos, que puede modificarse y/o adaptarse ampliamente en lo que a su tamaño y su contenido en principio activo se refiere, de forma que pueda realizarse un ajuste individual a los respectivos requisitos, particularmente respecto a los detergentes y productos de limpieza.

A este respecto resulta particularmente favorablemente, que tanto el número de envolturas de encapsulado como también la composición de las envolturas apropiadas puedan variar en un amplio rango, de forma que se posibilite, en el contexto de la presente invención, proporcionar el ácido peroxycarboxílico a encapsular, por una parte, con una alta resistencia al almacenamiento, particularmente respecto al tiempo antes de su aplicación en el licor de lavado, y, por otro lado, lograr una buena liberación del ácido peroxycarboxílico durante la operación de lavado en el licor de lavado. Mediante la ajustabilidad de la razón principio activo/envoltura se posibilita una dosificación efectiva del principio activo, es decir, del ácido peroxycarboxílico, teniendo en cuenta la aplicación apropiada; el sistema de encapsulado conforme a la presente invención se caracteriza además por un alto contenido en ácido peroxycarboxílico.

Con el procedimiento de elaboración conforme a la presente invención y el sistema de encapsulado obtenible de este modo se garantiza que el sistema de encapsulado conforme a la presente invención pueda aplicarse, por una parte, a partir de disoluciones y/o dispersiones acuosas y, por otro lado, el sistema de encapsulado no sea atacado o se disuelva por/en una formulación líquida acuosa, como por ejemplo, un detergente o producto de limpieza líquido. El procedimiento conforme a la presente invención de elaboración de un sistema de encapsulado de este tipo es además practicable y puede realizarse a escala industrial.

Mediante la modificación selectiva de la envoltura de encapsulado, particularmente mediante la adición de agentes complejantes para iones metálicos pesados, puede obtenerse además una mejora adicional de la protección del ácido peroxycarboxílico y, por tanto, acompañándola, otro aumento de su resistencia al almacenamiento. Otras modificaciones de la envoltura de encapsulado, por ejemplo, la adición de plastificantes, conlleva una excelente capacidad de ajuste del sistema de encapsulado conforme a la presente invención en función de la respectiva aplicación.

En comparación con los sistemas de encapsulado, basados, por ejemplo, en ceras, el sistema de encapsulado conforme a la presente invención no contiene ninguna molesta envoltura de encapsulado, que conduzca dentro del proceso de lavado a no residuos deseados en la colada. Aunque las capas límite pueden configurarse esencialmente insolubles en agua entre las respectivas capas de recubrimiento, el solicitante podría demostrar que, en las condiciones de lavado, no se forma ningún residuo significativo en la colada.

El sistema de encapsulado conforme a la presente invención tiene la ventaja decisiva de que, frente a los sistemas del estado de la técnica, cuenta con un claro aumento de la resistencia al almacenamiento y, por tanto, también después de un tiempo más largo, con una alta actividad blanqueante.

El sistema de encapsulado conforme a la presente invención resulta particularmente apropiado para la

incorporación y/o empleo en sistemas conteniendo tensioactivos, por ejemplo, dispersiones tensídicas (tensoactivas) para detergentes y productos de limpieza líquidos. Esta es una ventaja especial, ya que los ácidos peroxicarboxílicos, particularmente PAP, no-encapsulados y/o desprotegidos, son inestables en presencia de tensioactivos y se desintegran rápidamente, de forma que su empleo en tensioactivos líquidos, particularmente en medios acuosos no fuera posible hasta ahora y/o, en cualquier caso, de manera muy limitada. El efecto estabilizante del sistema de encapsulado, asociado adicionalmente con una liberación controlada deseada del ácido peroxicarboxílico encapsulado, puede elevarse de manera sinérgica, de forma que el medio, en el que se encuentran las cápsulas de gel conformes a la presente invención, se ajuste de tal manera, que proporcione una estabilización adicional respecto a los ácidos peroxicarboxílicos, particularmente mediante desactivación de los tensioactivos, optimización y/o reducción del valor del pH, reducción del contenido en haluros, empleo de un disolvente con bajo poder de dilución en referencia a los ácidos peroxicarboxílicos y similares.

El sistema de encapsulado conforme a la presente invención se puede incorporar de manera estable particularmente en detergentes y productos de limpieza líquidos. Un impedimento y/o reducción adicionales de los procesos de sedimentación puede obtenerse, por ejemplo, con los sistemas de espesamiento apropiados, conocidos por el experto. Allí cuenta con una alta resistencia al almacenamiento y puede liberar también el ácido peroxicarboxílico eficazmente incluso tras mayores periodos de tiempo.

El sistema de encapsulado conforme a la presente invención puede producirse a escala industrial en la forma de confección conforme a la presente invención con posibilidades técnicas procedimentales habituales. Las capas individuales de recubrimiento se pueden aplicar particularmente una directamente sobre otra, sin que anteriormente tenga que eliminarse el material no adsorbente en el contexto de un proceso costoso.

Con ayuda del procedimiento de elaboración conforme a la presente invención se pueden configurar espesores de capa en un amplio rango, significativamente más gruesos que una capa molecular, de forma que se obtenga una sucesión consecutiva y/o alternante de capas límite complejadas y no-complejadas. En ellos se generan propiedades especialmente positivas del sistema de encapsulado conforme a la presente invención en lo que al almacenamiento y liberación del ácido peroxicarboxílico se refiere.

Las formulaciones de detergentes y productos de limpieza conformes a la presente invención, que contienen al sistema de encapsulado conforme a la presente invención, presentan considerables ventajas frente al estado actual de la técnica, debido a sus modificaciones citadas anteriormente, mutuamente ajustadas y que actúan sinérgicamente, es decir, ajuste de la formulación, como particularmente bajo contenido en ión haluro, optimización del valor del pH, adición de agentes complejantes, disolventes especiales (por ejemplo, glicerina) y/o enzimas (por ejemplo, catalasa), desactivación de los tensioactivos, ya que, en cooperación con el sistema de encapsulado conforme a la presente invención, se reduce claramente la descomposición del blanqueante sensible a base de ácido peroxicarboxílico.

Otras ordenaciones, modificaciones y variaciones, así como ventajas de la presente invención pueden reconocerse y realizarse por el experto sin la menor dificultad al leer la descripción, sin que abandone además el ámbito de la presente invención.

La presente invención se explica en base a los siguientes ejemplos de ejecución, que no limitan, sin embargo, a la presente invención en ningún caso:

Ejemplos de Ejecución:

Ejemplo 1:

En una instalación de capa fluidizada de laboratorio (Aeromatic®) se precargaron 300 g de Eureco® W (contenido en PAP del 72%). A una temperatura de entrada del aire de 50 °C se rociaron sobre éste 150 ml de Luviquat Care® (policación), que se había mezclado con un 1% de Sequion® 10H60. Después del secado se rociaron 100 ml de Sokalan® CP 45 (polianión), mezclado de nuevo con un 1% de Sequion® 10H60. Del mismo modo se rociaron una tercera y una cuarta capa. Se extrajo el sistema de encapsulado obtenido (compuesto) y se tamizó a un tamaño de partícula de 200 a 2.000 µm. Tuvo un contenido en sustancia activa (PAP) del 61%.

Ejemplo 2:

A continuación, se muestra ejemplarmente cómo la confección conforme a la presente invención aumenta la estabilidad del PAP en una formulación líquida tensoactiva:

El sistema de encapsulado del Ejemplo 1 se llevó a una formulación líquida de la siguiente composición (los valores porcentuales son descripciones de sustancia activa):

	LAS (Maranil® A 55)	22,5%
	Dehydol® LT 7 (Fab. Cognis)	4%
	Sequion® 10 H 60 (Fab. Polygon Chemie AG)	1%
	Sulfato sódico	12,5%
5	Antiespumante de parafina	0,6%
	Goma xantán	1%
	Sistema de encapsulado del Ejemplo 1	4%
	Agua	hasta 100%

- 10 El valor muy ácido del pH de esta formulación se debe al fosfonato (Sequion® 10 H 60). Se ajustó con hidróxido sódico a 5,0. El producto se almacenó a una temperatura de 40 °C. Como ejemplo comparativo sirve la misma fórmula líquida, en la que se almacenó el Eureco® W no-confeccionado. Después de una semana, la pérdida de oxígeno activo de la fórmula conforme a la presente invención valió sólo un 1%. En el ejemplo comparativo se había descompuesto un 15% del PAP. Tras dos semanas, la formulación conforme a la presente invención mostró una pérdida de sólo un 5%. En el ejemplo comparativo, el contenido se redujo en torno al 25%.
- 15

Ejemplo 3:

Fórmula para otra formulación líquida, en la que se aloja un sistema de encapsulado conforme a la presente invención:

	LAS (Maranil® A 55)	18,5%
20	Dehydol® LT 7 (Fab. Cognis)	8%
	Sulfato sódico	11%
	Goma xantán	0,4%
	Sequion® 10 H 60 (Fab. Polygon Chemie AG)	1%
	Antiespumante de silicona	0,2%
25	Sistema de encapsulado del Ejemplo 1	3%
	Agua	hasta 100%

Ejemplo 4:

- 30 Los sistemas de encapsulado se elaboraron conforme al Ejemplo 1, variándose la composición de las respectivas disoluciones y/o dispersiones utilizadas para la elaboración de las capas de recubrimiento. En los siguientes Ejemplos 4a a 4d se indican los materiales utilizados para la respectiva disolución y/o dispersión del material de la capa de recubrimiento, así como sus concentraciones, relativas a la disolución y/o dispersión (si no se indica lo contrario). Las respectivas disoluciones y/o dispersiones se rociaron de manera alternante sobre el Eureco® W a encapsular, de forma que se origine un sistema de encapsulado con capas de recubrimiento alternantes.

- 35 Los sistemas de encapsulado se llevaron a una formulación líquida conforme al Ejemplo 3 y se almacenaron a una temperatura de almacenamiento de 40 °C. Se indican los grados de obtención de oxígeno activo para diferentes tiempos de almacenamiento, relativos al grado de obtención de oxígeno activo antes del almacenamiento. En comparación con el Ejemplo 2, los grados de obtención de oxígeno activo son algo bajos, aunque la fórmula utilizada cuenta con una potencia de lavado significativamente mejor.

4a: Ejemplo de un Sistema de Encapsulado con 8 Capas de Recubrimiento:

40	4 capas de recubrimiento:	1% de Luviquat Care®		
	4 capas de recubrimiento:	3% de Sokalan® CP 45		
	1ª semana	2ª semana	4ª semana	8ª semana

ES 2 321 404 T5

97,5% 90,8% 81,3% 64,0%

4b: Ejemplo de un Sistema de Encapsulado con agente pulverizador:

4 capas de recubrimiento: 2% de Luviquat Care® (con 10% de Sipemat® S22, relativo al Luviquat Care®)

4 capas de recubrimiento: 5% de Sokalan® CP 45

5 1ª semana 2ª semana

95,1% 89,4%

4c: 4 capas de recubrimiento: 3% de Luviquat® PQ 11 N

4 capas de recubrimiento: 5% de Sokalan® CP 45

1ª semana 2ª semana 4ª semana 8ª semana

10 95,4% 89,7% 82,4% 64,0%

4d: 4 capas de recubrimiento: 3% de polivinilpirrolidona (PVP)

4 capas de recubrimiento: 5% de Sokalan® CP 45

El valor del pH de la disolución de polivinilpirrolidona valió 4,0 (ajuste con ácido sulfúrico).

1ª semana 2ª semana

15 95,3% 89,7%

4e (Ejemplo Comparativo):

Eureco® W no-confeccionado ("PAP no-recubierto ") en la misma fórmula:

1ª semana 2ª semanas 4ª semana 8ª semana

85,7% 76,9% 63,5% 41,5%

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de elaboración de un sistema de encapsulado multicapa cargado con al menos un ácido peroxicarboxílico orgánico, particularmente ácido imidoperoxicarboxílico, caracterizado porque sobre un ácido peroxicarboxílico orgánico presente en forma de partículas sólidas, particularmente ácido imidoperoxicarboxílico, se aplican consecutivamente al menos dos capas de recubrimiento diferentes entre ellas, en cada caso, a base de al menos un polielectrolito y/o tensioactivo iónico, de forma que se obtenga un sistema de encapsulado, que comprenda al menos un ácido peroxicarboxílico orgánico, particularmente ácido imidoperoxicarboxílico, en una envoltura multicapa de encapsulado compuesta por al menos dos capas de recubrimiento, el cual comprende las siguientes etapas del procedimiento:
- 5
- 10 (a) aplicación de una disolución y/o dispersión conteniendo al menos un primer polielectrolito y/o al menos un primer tensioactivo iónico sobre al menos un ácido peroxicarboxílico orgánico presente en forma de partículas sólidas, particularmente ácido imidoperoxicarboxílico, de forma que el ácido peroxicarboxílico quede cubierto y/o recubierto totalmente por una primera capa de recubrimiento a base del primer polielectrolito y/o del primer tensioactivo iónico (I); entonces
- 15 (b) aplicación de al menos una disolución y/o dispersión conteniendo al menos un segundo polielectrolito y/o al menos un segundo tensioactivo iónico (II) sobre la primera capa de recubrimiento obtenida en el paso procedimental (a), siendo el segundo polielectrolito y/o el segundo tensioactivo iónico (II) diferente del primer polielectrolito y/o primer tensioactivo iónico (I), y estando opuestamente cargados, de forma que se aplique una segunda capa de recubrimiento a base de del segundo polielectrolito y/o del segundo tensioactivo iónico (II) sobre la primera capa de recubrimiento obtenida en el paso procedimental (a), cubriendo y/o recubriendo del todo la segunda capa de recubrimiento la primera capa de recubrimiento y estando las dos capas de recubrimiento en contacto directo; entonces
- 20
- 25 (c) si fuera necesario, aplicación de al menos otra capa de recubrimiento, particularmente de una tercera, cuarta, etc., capa de recubrimiento, seleccionándose los polielectrolitos y/o tensioactivos iónicos que forman la(s) capa(s) de recubrimiento, de forma que, en cada caso, las capas de recubrimiento directamente limítrofes comprendan polielectrolitos diferentes, particularmente opuestamente cargados, y/o tensioactivo iónicos opuestamente cargados o consistan en ello; finalmente
- 30 (d) si fuera necesario, operación de procesamiento, particularmente secado y/o purificación y/o clasificación, particularmente tamizado, del sistema de encapsulado obtenido.
- 35 en el polielectrolito y/o el tensioactivo iónico de la primera capa de recubrimiento obtenida en el paso procedimental (a) y la tercera, quinta, etc., capa de recubrimiento obtenida, si fuera necesario, en el paso procedimental (c) tiene una carga neta positiva, y estando la primera capa de recubrimiento formada por un tensioactivo catiónico o un polielectrolito catiónico, preferentemente por un tensioactivo catiónico, y la tercera, quinta, etc., capa de recubrimiento existente, si fuera necesario, por un polielectrolito catiónico (policación), y porque el polielectrolito y/o el tensioactivo iónico de la segunda capa de recubrimiento obtenida en el paso procedimental (b) y la cuarta, sexta, etc., capa de recubrimiento obtenida, si fuera necesario, en el paso procedimental (c) tiene una carga neta negativa, siendo el polielectrolito de la segunda y, si fuera necesario, cuarta, sexta, etc., capa de recubrimiento particularmente un polielectrolito aniónico (polianión) y/o porque la capa de recubrimiento más externa presenta preferentemente al menos un polielectrolito aniónico o consiste en él.
- 40
- 45 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el ácido peroxicarboxílico orgánico es elegido de entre ácidos mono y diperoxicarboxílicos orgánicos, en especial ácido dodecanodiperoxiico o preferiblemente ácidos imidoperoxicarboxílicos, en especial preferiblemente ácido 6-ftalimidoperoxicaiproico (ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico, PAP) y/o porque los ácidos peroxicarboxílicos exhiben a presión atmosférica un punto de fusión por encima de 25 °C, en especial superior a 35 °C, preferiblemente superior a 45 °C, preferiblemente por encima de 50 °C, en especial superior al 100 °C.
3. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque la primera capa de recubrimiento comprende preferentemente al menos un tensioactivo catiónico, y/o porque la segunda capa de recubrimiento y la, si fuera necesario, tercera, cuarta, etc., capa de recubrimiento al menos un tensioactivo iónico o una mezcla de al menos un polielectrolito con al menos un tensioactivo iónico, teniendo el, al menos uno, polielectrolito y el, al menos uno, tensioactivo iónico una carga neta similar, y comprende de manera especialmente preferente al menos un polielectrolito.
- 50
4. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque el tensioactivo catiónico, particularmente de la primera capa de recubrimiento, se selecciona entre sales cuaternarias de amonio, cuyo radical amonio corresponde a la Fórmula general $R_1R_2R_3N^+$, representando los radicales R1, R2 y R3, idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquil, alquilen o alquilil lineal o ramificado con de 1 a 40
- 55

- átomos de carbono, particularmente de 1 a 25 átomos de carbono, y/o porque el tensioactivo catiónico se selecciona particularmente del grupo de los tensioactivos de alquildimetilamonio, sales de N-alquilpiridinio y esterquats, no conteniendo el tensioactivo catiónico particularmente ningún ión haluro, particularmente ningún ión cloruro, o está al menos esencialmente libre de haluros, particularmente libre de cloruros, y se selecciona preferentemente entre los compuestos de metilsulfato, sulfato, fosfato, tosilato o cumolsulfonato.
- 5
5. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque el polielectrolito catiónico, particularmente de la primera capa de recubrimiento, comprende al menos un grupo funcional, seleccionado entre los grupos amino, imino e imidazol cuaternarios, y/o porque el polielectrolito catiónico, particularmente de la primera capa de recubrimiento, se selecciona entre los óxidos de amina, N-óxidos de piridina, preferentemente N-óxidos de polivinilpiridina, no conteniendo el polielectrolito catiónico particularmente ningún ión haluro, particularmente ningún ión cloruro, o está al menos esencialmente libre de haluros, particularmente libre de cloruros.
- 10
6. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque el polielectrolito aniónico, particularmente de la segunda, cuarta, etc., capa de recubrimiento, es un polielectrolito aniónico sintético, seleccionado del grupo de ácidos sulfónicos poliméricos, particularmente ácidos poliestirenosulfónicos y sus sales (parciales); preferentemente ácidos policarboxílicos y sus sales (parciales), como particularmente ácido poliacrílico, ácido polimaleico y sus copolímeros, y/o porque el polielectrolito aniónico es un polímero sulfonado de manera similar a un polímero y/o porque el polielectrolito aniónico es un polímero aniónico natural, seleccionado del grupo de ácido algínico, xantán y/o polímeros naturales derivados, como carboximetilcelulosa.
- 15
7. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque el polielectrolito aniónico, particularmente de la segunda, cuarta, etc., capa de recubrimiento, es un polímero aniónico natural, seleccionado particularmente del grupo compuesto por alginato, carboximetilamiloza, carboximetilcelulosa, carboximetildextran, carragenato, sulfato de celulosa, sulfato de condroitina, sulfato de quitosán, sulfato de dextran, goma arábica, goma guar, goma gellan, heparina, ácido hialurónico, pectina, xantán y proteínas aniónicas, y/o porque el polielectrolito aniónico es un polielectrolito aniónico sintético, seleccionado particularmente del grupo compuesto por poliacrilatos, poliaminoácidos aniónicos y sus copolímeros, polimaleinato, polimetacrilato, sulfato de poliestireno, sulfonato de poliestireno, polivinilfosfato, polivinilfosfonato, polivinilsulfato, metilpropanosulfonato de poli(acrilamida, polilactato, poli-(butadieno/maleinato), poli-(etileno/maleinato), poli-(etacrilato/acrilato) y poli(glicerol/metacrilato).
- 20
8. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque el polielectrolito catiónico, particularmente de la tercera, quinta, etc., capa de recubrimiento, es un polielectrolito catiónico natural o un polielectrolito catiónico natural modificado, seleccionado particularmente del grupo compuesto por quitosán, dextranos modificados, como dextranos dietilaminoetilmodificados, hidroximetilcelulosatrimetilamina, lisozima, polilisina, sulfato de protamina, hidroxietilcelulosatrimetilamina y proteínas catiónicas, y/o porque el polielectrolito catiónico es un polielectrolito catiónico sintético, seleccionado particularmente del grupo compuesto por polialilamina, hidrosales del polialilamina, poliaminas, sales de polivinilbenziltrimetilamonio, polibreno, sales de polidialildimetilamonio, polietilenimina, poliimidazolina, polivinilamina, polivinilpiridina, poli-(acrilamida/sales de metacriloxipropiltrimetilamonio), poli-(sales de dialildimetilamonio/N-isopropilacrilamida), poli-(dimetilaminoetilacrilato/-acrilamida), poldimetilaminoetilmetacrilato, poldimetilaminoepiclorhidrina, polietileniminoepiclorhidrina, sales de polimetacriloxietiltrimetilamonio, sales de hidroxipropilmetacriloxietildimetilamonio, poli-(metildietilaminoetilmetacrilato/acrilamida), poli-(metil/guanidina), sales de polimetilvinilpiridinio, poli-(vinilpirrolidona/dimetilaminoetilmetacrilato) y sales de polivinilmetilpiridinio, no conteniendo el polielectrolito catiónico particularmente esencialmente ningún ión haluro, particularmente ningún ión cloruro, o está al menos esencialmente libre de haluros, particularmente libre de cloruros.
- 30
9. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque el tensioactivo catiónico, particularmente de la primera, tercera, quinta, etc., capa de recubrimiento, es un tensioactivo catiónico dependiente del valor del pH, particularmente del valor del pH del agente dispersante, encontrándose particularmente el tensioactivo catiónico dependiente del valor del pH al menos esencialmente en forma protonada y/o catiónica para un valor ácido del pH, preferentemente para un valor del pH menor que 7, particularmente para un valor del pH menor que 6,5, preferentemente menor que 6, y/o encontrándose el tensioactivo catiónico dependiente del valor del pH para un valor neutro o alcalino del pH en forma al menos esencialmente desprotonada y/o eléctricamente neutra, y/o porque el polielectrolito catiónico es un polielectrolito catiónico dependiente del valor del pH, particularmente del valor del pH del agente dispersante, estando particularmente el polielectrolito catiónico dependiente del valor del pH en forma al menos esencialmente protonada y/o catiónica para un valor ácido del pH, preferentemente para un valor del pH menor que 7, particularmente para un valor del pH menor que 6,5, preferentemente menor que 6, y/o portando el polielectrolito catiónico dependiente del valor del pH particularmente al menos un grupo funcional, seleccionado entre los grupos amino, imino, aminóxido, fosfinóxido y N-óxido de piridina, preferentemente grupos aminóxido, fosfinóxido, N-óxido de piridina y piridinio.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

10. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque en las capas límite configuradas entre las respectivas capas de recubrimiento se forman complejos de capa límite, particularmente en forma de complejo policación/polianión, tensioactivo catiónico/polianión, policación/tensioactivo aniónico y/o tensioactivo aniónico/tensioactivo catiónico, configurándose particularmente los complejos de capa límite hidrosolubles, moderadamente hidrosolubles o insolubles en agua, en función de la estequiometría y/o dependiendo particularmente la hidrosolubilidad de los complejos de capa límite del valor del pH, particularmente del valor del pH del agente dispersante.
11. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque sobre el, al menos uno, ácido peroxicarboxílico orgánico, particularmente ácido imidoperoxicarboxílico, se aplica un gran número de capas de recubrimiento, particularmente al menos dos y hasta diez o más capas de recubrimiento.
12. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque las disoluciones y/o dispersiones producidas en el paso procedimental (a), (b) y/o, si fuera necesario, (c), conteniendo al menos un polielectrolito y/o al menos un tensioactivo iónico, tienen un valor del pH de, como máximo, 6, particularmente un valor del pH de 1 a 6, preferentemente de 2 a 5, preferentemente de 3 a 4, de manera especialmente preferente de aprox. 3,5.
13. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque en el paso procedimental (a), (b) y/o, si fuera necesario, (c) se lleva a cabo la aplicación de la disolución y/o dispersión sobre el ácido peroxicarboxílico a estabilizar y/o sobre la capa de recubrimiento precedente mediante mezcladoras de tambor, tambores de recubrimiento, mezcladores, particularmente dispositivos de secado por atomizado, sistemas Wurster de recubrimiento, preferentemente mediante pulverización de la disolución y/o dispersión en una instalación de capa fluidizada.
14. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque a al menos una capa de recubrimiento se le añade al menos un agente complejante, seleccionado particularmente del grupo compuesto por quinolina y/o sus sales, fosfatos, polifosfonatos de metal alcalino, ácido picólico y ácido dipicólico, ácidos mono- o polifosfónicos, particularmente ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP), ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP), azacicloheptandifosfonato (AHP) y/o ácido nitrilotriacético (NTA), particularmente para la complejación de iones metálicos pesados, y/o porque a al menos una capa de recubrimiento se le añade al menos un plastificante, particularmente al menos un plastificante para polímeros hidrosolubles, preferentemente polietilenglicol, glicerina, glicol o triacetina.
15. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque en el paso procedimental (a), (b) y/o, si fuera necesario, (c) se lleva a cabo una operación de procesamiento, particularmente un secado y/o una purificación y/o una clasificación del sistema de encapsulado, particularmente tras la aplicación de la respectiva capa de recubrimiento, por métodos habituales, particularmente mediante criodesecación (liofilizado), evaporación del agente dispersante, preferentemente a una temperatura de 40 °C a 60 °C en una instalación de capa fluidizada, ultrafiltración, diálisis o secado por atomizado en condiciones suaves, tamizado.
16. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque la operación de procesamiento, particularmente secado y/o purificación y/o clasificación, efectuada, si fuera necesario, en el paso procedimental (d) se lleva a cabo por métodos habituales, particularmente como se define en la Reivindicación 15.
17. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque el sistema de encapsulado cargado con al menos un ácido peroxicarboxílico orgánico, particularmente ácido imidoperoxicarboxílico, se obtiene con un tamaño medio (diámetro esférico) de 20 µm a 4.000 µm, preferentemente de 50 µm a 3.000 µm, preferentemente de 100 µm a 2.000 µm,.
18. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque la proporción de la respectiva capa de recubrimiento de la envoltura de encapsulado es del 1 al 15 % en peso, preferentemente del 1,5 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 10 % en peso, relativo al sistema de encapsulado, y/o porque el peso molecular del polielectrolito en la respectiva capa de recubrimiento es ≥ 1.000 , preferentemente ≥ 10.000 , preferentemente ≥ 15.000 , y/o porque el contenido en ácido peroxicarboxílico orgánico, particularmente ácido imidoperoxicarboxílico, preferentemente PAP, es ≥ 30 % en peso, preferentemente ≥ 40 % en peso, preferentemente ≥ 50 % en peso, relativo al sistema de encapsulado.
19. Procedimiento conforme a una o varias de las anteriores Reivindicaciones, caracterizado porque el sistema de encapsulado obtenido en el paso procedimental (b), (c) y/o, si fuera necesario, (d) se formula junto con otros constituyentes para proporcionar un detergente o producto de limpieza, particularmente un detergente o producto de limpieza líquido, teniendo particularmente el detergente o producto de limpieza:
- al menos esencialmente ningún ión haluro, particularmente ningún ión cloruro, y ascendiendo la cantidad de

iones haluro, particularmente iones cloruro, como máximo, a 500 ppm, preferentemente, como máximo, a 100 ppm, de manera especialmente preferente, como máximo, a 30 ppm; y/o

- un valor del pH de, como máximo, 7, particularmente un valor del pH de 3,5 a 7, preferentemente de 4,0 a 6,5, de manera especialmente preferente de 4,5 a 6, de manera muy especialmente preferente de aprox. 5; y/o

5 - al menos un agente complejante, seleccionado particularmente del grupo compuesto por quinolina y/o sus sales, fosfonatos de metal alcalino, ácido picólico y ácido dipicólico, mono- o ácidos polifosfónicos, particularmente ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfónico (HEDP), ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP) azacicloheptandifosfonato (AHP), ácido nitrilotriacético (NTA),
10 citrato y/o ácidos dicarboxílicos de cadena corta, particularmente para la complejación de iones metálicos pesados; y/o

- si fuera necesario, al menos un disolvente miscible en agua con un bajo poder de dilución para el ácido peroxycarboxílico orgánico, particularmente ácido imidoperoxycarboxílico, preferentemente glicerina; y/o

- si fuera necesario, al menos una enzima, particularmente al menos una catalasa y/o al menos una peroxidasa, preferentemente al menos una catalasa, y/o al menos un antioxidante.

15 20. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 19 para la elaboración de un sistema multicapa de encapsulado cargado con al menos un ácido imidoperoxycarboxílico, preferentemente PAP.

20 21. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 20 para la estabilización de ácidos peroxycarboxílicos, particularmente ácidos imidoperoxycarboxílicos, preferentemente PAP, y/o para el incremento de la almacenabilidad de los ácidos peroxycarboxílicos, particularmente ácidos imidoperoxycarboxílicos, preferentemente PAP.

22. Sistema de encapsulado, obtenible por el procedimiento conforme a las Reivindicaciones 1 a 21.

23. Dispersiones, particularmente dispersiones acuosas, conteniendo el sistema de encapsulado conforme a la Reivindicación 22.

25 24. Empleo del sistema de encapsulado conforme a la Reivindicación 22 y/o de las dispersiones conformes a la Reivindicación 23 para detergentes y productos de limpieza, particularmente composiciones detergentes y de productos de limpieza líquidas, agentes de cuidado dental, tintes capilares o para composiciones decolorantes y/o blanqueantes para aplicaciones técnicas.

30 25. Detergentes y productos de limpieza, particularmente composiciones detergentes y de productos de limpieza líquidos, agentes de cuidado dental, tintes capilares o composiciones decolorantes y/o blanqueantes para aplicaciones técnicas, conteniendo el sistema de encapsulado conforme a la Reivindicación 22 y/o dispersiones conformes a la Reivindicación 23.