

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



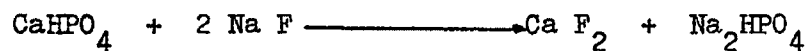
10 ES	11 NUMERO	10 A 1
	21 443032	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 24 56 808.9	30 de Noviembre de 1.974	R.F. Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01B, A61K	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA APLICACION DE UNA CAPA MOLECULAR DE ACIDO AZACICLOALCANFOSFONICO SOBRE ANHIDRIDO DE HIDROGENO-FOSFATO DE CALCIO".		
71 SOLICITANTE (S)		
HENKEL & CIE GMBH, entidad alemana		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Henkelstrasse 67, 4000 Dusseldorf-Holthausen, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO		

La invención se refiere a un procedimiento para estabilizar anhídrido de hidrogenofosfato de calcio contra la reacción con iones fluor, mediante aplicación de una capa molecular de ácidos azacicloalcan-2,2-difosfónicos sobre dicho anhídrido de hidrogenofosfato de calcio.

El anhídrido de hidrogenofosfato de calcio representa un agente pulidor empleado frecuentemente en los medios para la limpieza de los dientes, tales como pastas dentales y polvos dentales. Para esta finalidad se puede utilizar solo o en mezclas con otros agentes pulidores, tales como, por ejemplo, cuerpos pulidores de gel de sílice o de material sintético. Si a estos medios para la limpieza de los dientes se le agregan fluoruros solubles u otros compuestos suministradores de iones de fluor, como sustancia activa anticaries, entonces se inactiva el fluor allí contenido por transformación en el fluoruro de calcio insoluble e ineficaz. El proceso que aquí se desarrolla se puede representar mediante la reacción en bruto reseñada a continuación:

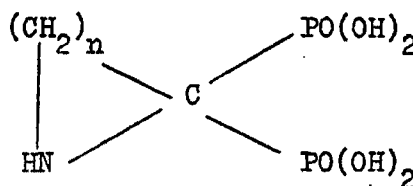


La velocidad de esta reacción de inactivación es influenciada por varias circunstancias, tales como temperatura, pH de la mezcla de sustancias y de su composición.

Para el empleo de un agente pulidor, como cuerpo limpiador, en el medio para la limpieza de los dientes, es de importancia decisiva su comportamiento de abrasión, pues los productos utilizables para esta finalidad deben tener solo una abrasión que no perjudique los dientes. Justamente por su favorable comportamiento de abrasión tiene el anhídrido de hidrogenofosfato de calcio gran aceptación como cuerpo limpiador en los medios para la limpieza dental. Su propiedad de hacer ineficaces a los compuestos fluorosos, empleados en los medios para la limpieza de los dientes para combatir las caries, o como mini-

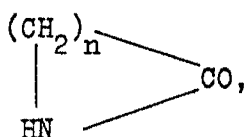
mo de reducir considerablemente su eficacia, resulta sin embargo extraordinariamente indeseable. Existía, por lo tanto, el cometido de hallar medios y vías para suprimir ampliamente esta inactividad de los aditivos fluorosos.

5 Se ha descubierto ahora que se logra una estabilización satisfactoria y fácil de realizar del anhídrido de hidrogenofosfato sódico contra la reacción con iones de fluor si se aplica una capa molecular de ácido azacicloalcanfosfónico sobre el anhídrido de hidrogenofosfato de calcio, mediante un
10 procedimiento caracterizado porque en una solución acuosa diluida, ajustada a un pH entre 5 y 10, preferentemente entre 6 y 8, de un ácido azacicloalcan-2,2-difosfónico de fórmula general



15 donde n representa un número entero entre 3 y 5, o bien sus sales hidrosolubles, se suspende, bajo viva agitación, anhídrido de hidrogenofosfato de calcio, en una cantidad de 0,01 hasta 5% en peso, preferentemente 0,1 hasta 2% en peso de ácido azacicloalcanfosfónico, referido al anhídrido de hidrogenofosfato de calcio empleado, la suspensión se deja reposar durante unas 24
20 horas para cubrir la superficie, a continuación se separa por filtración la sustancia sólida, se lava con algo de agua y alcohol y a continuación se seca.

La obtención de los ácidos azacicloalcan-2,2-difosfónicos, a emplear según la presente invención, o bien sus sales hidrosolubles, se puede lograr en forma sencilla si lactamas de fórmula:
25



donde n representa un número entero entre 3 y 5, se hacen -----

reaccionar con trihaluros de fósforo o ácido fosforoso y trihaluros de fósforo, el producto de reacción se hidroliza y en caso dado se transforma en las sales, tal y como se describe en la solicitud de patente alemana P 23 43 196.1.

5 La reacción se efectúa por lo general a temperatura entre 40 y 150°C. Productos de partida adecuados son, por ejemplo, pirrolidona, piperidona así como caprolactama, que como productos industriales son de fácil obtención.

10 La reacción se puede realizar fundiendo por ejemplo las lactamas mencionadas con ácido fosforoso y agregando, lentamente, PCl_3 bajo agitación. El producto de reacción, así formado, se hidroliza a continuación. Pero también se puede hacer reaccionar la lactama fundida directamente con los trihaluros de fósforo e hidrolizar gradualmente. Como trihaluros
15 de fósforo entran especialmente en consideración el tricloruro de fósforo y el tribromuro de fósforo. Este último ha demostrado ser especialmente adecuado cuando se emplean lactamas sin la adición de ácido fosforoso. La proporción cuantitativa molar entre lactama y compuesto de fósforo en las reacciones descritas asciende entre 1:2 y 1:6, preferentemente
20 1:4.

La hidrólisis se efectúa convenientemente mediante adición de agua a la mezcla de reacción. En caso deseado se puede realizar sin embargo también en presencia de alcali,
25 tal como, especialmente, lejía sódica o lejía potásica. Ventajosamente se pueden emplear los ácidos azacicloalcan-2,2-difosfónicos también en forma de sus sales hidrosolubles, tales como especialmente las sales de litio, de sodio, de potasio o de amonio.

30 Siempre que los ácidos azacicloalcan-2,2-disfosfó-

nicos se obtengan en forma de los ácidos se pueden transformar fácilmente en las sales hidrosolubles, por ejemplo, por neutralización parcial o total con bases correspondientes.

5 La estabilización según la presente invención se puede realizar bien durante la obtención del anhídrido de hidrogenofosfato de calcio o en un procedimiento de tratamiento independiente ulterior, pudiéndose realizar la obtención del anhídrido de hidrogenofosfato de calcio según uno de los procedimientos conocidos por la literatura, por ejemplo, de hidróxido de calcio y ácido fosfórico. Aquí puede ser ventajoso si la obtención del anhídrido de hidrogenofosfato de calcio se regula de manera que se obtengan grupos cristalinos unitarios, redondeados.

10 Si la estabilización según la presente invención se ha de realizar ya durante la obtención del anhídrido de hidrogenofosfato de calcio, entonces ha demostrado ser conveniente agregar los ácidos azacicloalcan-2,2-difosfónicos a la mezcla de reacción solo al final del proceso. Si la estabilización se ha de realizar en el anhídrido de hidrogenofosfato de calcio previamente aislado, lo cual es la forma de realización preferente, entonces este se trata con una solución acuosa del agente de estabilización, ajustándose el pH de la solución entre 5 y 10, preferentemente entre 6 y 8. La cantidad de estabilizador necesaria se puede determinar fácilmente mediante ensayos. Se ha descubierto que, por lo general, son suficientes un 0,01 a 5 % en peso, preferentemente un 0,1 a 2 % en peso, referido a la cantidad del anhídrido de hidrogenofosfato de calcio a estabilizar.

15 20 25 30 Aquí depende la cantidad, dentro de los límites indicados, del grado de estabilización deseado, de la granu

lometría, de la superficie y de la estructura de la superficie del anhídrido de hidrogenofosfato de calcio obtenido, así como del tiempo de contacto entre el estabilizador y el producto a estabilizar. Asimismo ha demostrado ser conveniente emplear sales hidrosolubles de los ácidos azacicloalcan-2,2-difosfónicos, tales como, por ejemplo, las sales alcalinas, especialmente las sales sódicas. Si se han de emplear los ácidos libres, entonces es fácilmente posible corregir variaciones en el pH, por ejemplo, por adición de hidróxido de calcio u óxido de calcio. Frecuentemente esto, sin embargo, no es necesario debido a la reducida cantidad de ácido azacicloalcan-2,2-difosfónico, agregado. Los agentes de estabilización, a emplear según la presente invención, se pueden combinar también con otras sustancias, tales como otros estabilizadores, agentes auxiliares de la precipitación o coloides protectores, tales como, por ejemplo, con pirofosfato, tripolifosfato y otros fosfatos polímeros, polisilicatos, policarboxilatos, derivados de lignina, gumén y polisacáridos.

Los ácidos azacicloalcan-2,2-difosfónicos, sustituidos en el nitrógeno, de la fórmula general anteriormente mencionada, muestran asimismo un efecto inhibitor, pero este es considerablemente inferior y, por lo tanto, de menor interés industrial.

La presente invención se refiere, en primer lugar, a la obtención de un anhídrido de hidrogenofosfato de calcio estabilizado contra la reacción con iones de fluor, para ser empleado en las pastas dentales. Tales productos, así estabilizados, pueden ser sin embargo también ventajosos en otros terrenos de aplicación. Los medios de limpieza de los dientes, a obtener según la presente invención, pueden contener,

5 además del anhídrido de hidrogenofosfato de calcio estabilizado, que sirve como cuerpo limpiador, los componentes usuales, tales como, por ejemplo, espesadores, agentes tensioactivos, emulsionantes, bactericidas, sazonzantes. Una forma preferente del medio de limpieza de los diente, con un contenido de anhídrido de hidrogenofosfato de calcio estabilizado según la presente invención, lo representa la pasta dental.

10 Bajo pastas dentales se entienden, en general, unos preparados pastosos de agua, agentes espesadores, agentes de humectación y de espumación, agentes mantenedores de la humedad, cuerpos esmerilantes, abrasionantes o limpiadores, sustancias aromatizantes, correctores del sabor, sustancias antisépticas y valiosas para la cosmética bucal. El contenido de las pastas dentales en cuerpos limpiadores, es decir, en anhídrido de hidrogenofosfato de calcio estabilizado
15 contra la reacción con iones de fluor, se encontrará por lo general entre los límites de un 25 a un 60 % en peso, referido a la masa total de la pasta dental. Como agentes humectadores y espumadores se emplean, ante todo, agentes tensioactivos aniónicos libres de jabón, tales como sulfatos de alcohol graso, por ejemplo, laurilsulfato sódico, sulfatos de monoglicéricos, laurilsulfoacetato sódico, sarcósidos, tauridas y otros agentes tensioactivos aniónicos que no influyen el sabor, en cantidades de un 0,5 - 5 % en peso. Para
20 la preparación del aglutinante para la pasta dental se pueden emplear todos los agentes espesadores usuales para esta finalidad, tales como celulosa hidroxietilica, celulosa carboximetilica sódica, traganta, musgo de Carrageeno, agar-agar,
25 goma arábiga, así como adicionalmente ácidos silícicos
30

de partícula fina.

Como agentes mantenedores de la humedad sirven, en primer lugar, la glicerina y la sorbita en cantidades que pueden llegar hasta un tercio de la cantidad total de la pasta dental. La nota de aroma y de sabor deseada se puede lograr mediante la adición de aceites etéricos, tales como aceite de menta, clavo, hierba Luisa, sazafrán, así como medios para edulcorar, tales como sacarina, dulcina, dextrosa, levulosa.

Un componente ulterior adicional del agente para la limpieza de los dientes, a obtener según la presente invención, son los compuestos fluorados que sirven para combatir la caries, o bien para la profilaxis de las caries.

Fluoruros con respecto a los cuales se estabiliza el anhídrido de hidrogenofosfato de calcio son, por ejemplo, fluoruro sódico, fluoruro potásico, fluoruro de aluminio, fluoruro de amonio, hidrof fluoruro monoetanolamínico, hidrof fluoruro hexadecilaamínico, hidrof fluoruro oleilamínico, dihidrof fluoruro N,N',N'-tri-(polioxietileno)-N-hexadecil-propilendiamínico, dihidrof fluoruro bis-(hidroxietil)-amino-propil-N-hidroxi-etil-octadecilamínico, hidrof fluoruro de aspartato de magnesio, fluoruro de estaño. Pero también aquellos compuestos de fluor, donde el fluor se encuentra presente ligado primariamente en forma no ionogena en su mayor parte, pero que, por ejemplo, por hidrólisis u otras reacciones químicas pueden disociar fluoruro, tales como monofluorofosfato sódico, monofluorofosfato potásico, monofluorofosfato de magnesio, fluorocirconato de indio, hexafluorgermanato de circonio, son protegidos, en combinación con el anhídrido de hidrogenofosfato de calcio tratado según la presente invención, con-

tra una indeseada pérdida de fluor.

En los cuerpos limpiadores y materiales de carga a empear en caso dado, además, en los agentes para la limpieza de los dientes se da naturalmente preferencia a aquellos que por si mismo tampoco desactiven el fluor, tales como, por ejemplo, partículas de material sintético, geles de sílice a bien ácidos silícicos pirógenos, las sustancias inorgánicas revestidas de polímeros, ceras u otros medios, o hechas compatibles con respecto al fluoruro de otra manera.

Respecto a los demás componentes tiene naturalmente sentido seleccionar asimismo aquellos que no desactiven en fluor para que el efecto ventajoso logrado con los cuerpos de limpieza de la presente invención no sea reducido o eliminado. A la receta no se le imponen por lo demás, límites especiales.

Como la preparación del producto estabilizado contra la reacción con iones de fluoruro se efectúa por lo general mediante tratamiento de un anhídrido de hidrogenofosfato de calcio previamente aislado con una solución acuosa del agente estabilizador, es naturalmente posible estabilizar un anhídrido de hidrogenofosfato de calcio, que ya se encuentra en una pasta dental terminada, ulteriormente, mediante una adición de sales de los ácidos azacicloalcan-2,2-difosfónicos contra la reacción con los iones de fluor. Tales medidas pueden ser adecuadas en casos especialmente situados, pero deben quedar limitados a excepciones, ya que el resultado de un tratamiento de estos, de difícil control en un sistema tan heterogéneo como representa una pasta dental, no siempre queda totalmente garantizado.

Los ejemplos siguientes explican el objeto de la

invención con más detalle, sin por ello ser limitativos.

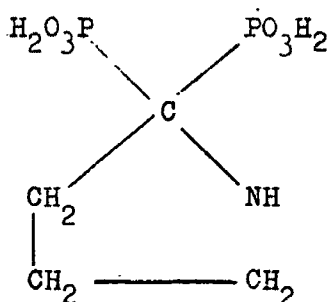
Ejemplos

5 Primeramente se describe la obtención de algunos ácidos azacicloalcan-2,2-difosfónicos a emplear según la presente invención como agentes de estabilización.

Agente de estabilización A

10 Obtención de ácido azaciclopentan-2,2-difosfónico.

10



15

85,0 g de 2-pirrolidona (1,0 moles) y 164 g de H_3PO_3 (2,0 moles) se funden a 80°C. Bajo agitación se gotean 176 cc de PCl_3 (2,0 moles). La mezcla se agita aún durante 3 horas y se deja reposar durante la noche a 70°C. A continuación se hidroliza con 3 litros de H_2O , la solución se hierve con carbón activo y después de filtrar el producto de reacción se precipita con acetona. La sustancia blanca se disuelve en agua y se pasa a través de un intercambiador de cationes, la solución se concentra y la sustancia se aísla mediante adición de etanol. El rendimiento en ácido difosfónico cristalino asciende a 95 g $\hat{=}$ 41 % de la teoría.

25

30

El peso molecular del compuesto se determinó títricamente en 230 (calculado 231,09).

En el espectro infrarrojo muestra el compuesto una banda \int_{NH} en 1615 cm^{-1} .

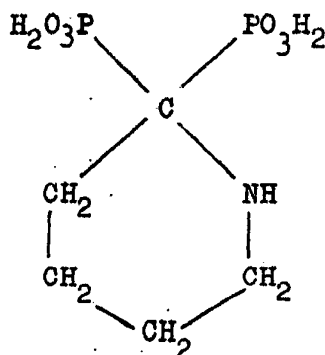
P.f. 277°C

5

Agente de estabilización B

Obtención de ácido azaciclohexan-2,2-difosfónico

10



15

49,5 g 2-piperidona (0,5 moles) y 82 g de H_3PO_3 (1,0 mol) se funden a 70°C y, como descrito para el agente de estabilización A, se hace reaccionar con 88 cc de PCl_3 . La mezcla de reacción se elabora en forma análoga. El rendimiento en ácido difosfónico cristalino asciende a 28 g = 21 % de la teoría.

20

Después de secar a 60°C en el armario secador se aísla el compuesto como monohidrato. El peso molecular determinado titrimétricamente es de 261 (calculado 263,1).

25

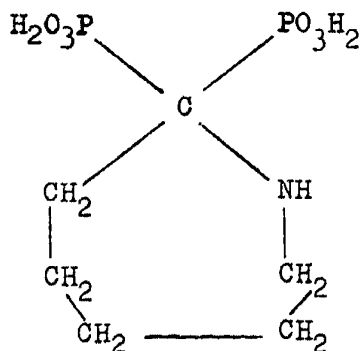
El compuesto anhidro se obtiene después de secar a 80°C sobre P_2O_5 . El espectro infrarrojo muestra la banda \int_{NH} en 1585 cm^{-1} . P.f. 249°C .

30

Agente de estabilización C

Obtención de ácido azaciclopentan-2,2-difosfónico

5



10

113 g de caprolactama (1,0 mol) y 164 g de H_3PO_3 (2,0 moles) se calientan a 100°C hasta obtenerse una fusión clara. Después de enfriar a 70°C se sigue reaccionando con 176 cc de PCl_3 (2,0 moles) como descrito para el agente estabilizador A. La mezcla de reacción se elabora en forma análoga. El rendimiento en ácido difosfónico cristalino, de difícil solubilidad en agua es de 84 g \approx 32 % de la teoría.

15

La sustancia muestra después de secar a 80°C en el armario secador vacío un peso molecular de 260 titrimétricamente (calculado 259,1).

20

En el espectro infrarrojo del compuesto se encuentra la banda \int_{NH} en 1610 cm^{-1} . P.f. 257°C .

Los ejemplos a continuación sirven para la demostración de la eficacia superior de los ácidos azacicloalcan-2,2-difosfónicos a emplear según la presente invención como agentes estabilizadores.

25

Aquí se compararon los productos estabilizados según la presente invención no solo con anhídrido de hidrogenofosfato de calcio sin tratar, sino también con productos que se obtuvieron por tratamiento con otros ácidos fosfónicos estructuralmente distintos.

30

Para poder comparar verdaderamente los distintos

ensayos, en las mediciones no solo es necesario mantener constante, por ejemplo, los parámetros temperaturas valor pH, cantidad de anhídrido de hidrogenofosfato de calcio y de la solución, sino que también se ha de emplear siempre el mismo anhídrido de hidrogenofosfato de calcio. Para las comprobaciones se preparó de hidróxido de calcio y ácido fosfórico una cantidad mayor de anhídrido de hidrogenofosfato de calcio cristalino que tenía la siguiente granulometría:

5

10

<u>Tamaño de los granulos en μ</u>	<u>Porcentaje</u>
5	24
5 - 10	43
10 - 20	19
>20	14

15

La obtención del anhídrido de hidrogenofosfato de calcio se logró de la manera siguiente:

20

En un aparato cerrable, calentable, provisto de agitador, se introdujeron 4,9 kg de ácido fosfórico al 40 % se calentó a 100°C. A esto se goteó en el transcurso de unas 4 horas una suspensión de 1,32 kg de hidróxido de calcio y 4,12 kg de agua. A continuación se separó por succión el fosfato formado, se suspendió de nuevo en agua, la suspensión se puso neutra con ácido clorhídrico, se volvió a filtrar y se secó. El rendimiento en anhídrido de hidrogenofosfato de calcio ascendió a 2,2 kg.

25

Ejemplo 1

30

32 g de un anhídrido de hidrogenofosfato de cal-

5 cio obtenido como anteriormente descrito, con una granulometría hasta 30 u, se suspenden en 100 cc de solución de tampón de fosfato pH = 7,5, mezclada con 97,5 mg de ácido azaclo-
neptan-2,2-difosfónico (0,3 % en peso referido al fosfato)
durante 24 horas a temperatura ambiente, a continuación se
filtra y se seca.

10 30 g del producto así estabilizado se suspenden a
continuación en 100 cc de una solución 10^{-1} molar de fluoruro
sódico, obtenida por disolución de fluoruro sódico en tam-
pón de fosfato, pH 7, a 40°C.

 Se registró la caída del contenido en fluoruro de
la solución a un 10 % del valor inicial en el transcurso del
tiempo (Orion Research Digital pH/mV, Modelo 701 con regis-
trador).

15 La disposición del ensayo se realizó de manera que
durante la duración del ensayo no se pudiese presentar una
concentración de la solución debido a evaporación del disol-
vente.

20 En forma análoga se midieron muestras que se habían
tratado con los siguientes ácidos fosfóricos:

 0,3 % de ácido amino-tris-(metilfosfónico)

 0,3 % de ácido l-hidroxietano-1,1-difosfónico

25 0,3 % de ácido etilendiamin-tetra-(metilfosfónico)

 0,3 % de ácido metilfosfonosuccinico

 Además se midió una muestra que se había tratado
en igual forma pero sin adición de ácido fosfónico.

30 Los resultados de medición obtenidos se reflejan

en la tabla 1 mencionada a continuación.

Tabla 1

		Caida del fluoruro a un
	<u>tratado con un 3 % de</u>	<u>10 % en horas</u>
5	Anhidrido de CaHPO_4	
	Acido azacicloheptán-2,2-	
	-difosfónico	5,0
10	Acido amino-tris-(metilen fosfónico)	0,25
	Acido 1-hidroxietan-1,1-	
	-difosfónico	0,8
15	Acido etilendiamin-tetra metilfosfónico	0,66
	Acido metilfosfonosuccinico	0,2
	Sin tratar	0,2

20

Los resultados de las mediciones indican claramente el superior efecto estabilizador del ácido azacicloalcan-2,2-difosfónico, a emplear según la presente invención.

25

Ejemplo 2

Según las indicaciones en el ejemplo 1 se prepararon y midieron muestras de anhidrido de hidrogenofosfato de calcio que se habian tratado con un 0,75 %, o bien con un 1,25 % de los ácidos fosfónicos mencionados en el ejemplo 1.

30

Los resultados figuran en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

5	Anhidrido de CaHPO_4 tratado con	Caída del fluoruro a un 10 % en horas, con un <u>a</u> ditivo de	
		0,75 %	1,25 %
10	Acido azacicloheptán-2,2- -difosfónico	94	161
	Acido amino-tris-(metilen fosfónico	3,65	0,4
	Acido 1-hidroxi-etanol-1,1- -difosfónico	2,2	1,8
15	Acido etilendiamin-tetrame tilenfosfónico	1,1	0,6
	Acido metilenfosfonosuccinico	0,2	0,2
20	Sin tratar	0,2	0,2

Este ejemplo indica mejor aun que el ejemplo 1, el superior efecto estabilizador del ácido azacicloalcan-2,2-difosfónico a emplear según la presente invención.

EJEMPLO 3

Según el ejemplo 1, se prepararon y midieron muestras de anhidrido de hidrogenofosfato de calcio que se trataron con un 0,3 % en peso, o bien en 0,75 % en peso de ácido azaciclopentan-2,2-difosfónico. Los resultados de medición indicados en la tabla 3 a continuación indican que también esta ácido azacicloalcan-2,2-difosfónico, a emplear según la presente invención, es un excelente inhibidor.

Tabla 3

5	Anhidrido de CaHPO_4	Caída del fluoruro a un 10 %	
	tratado con	en horas con	
		0,3 % de aditivo	0,7% de Aditivo
	Acido azacicloheptan-2,2-difosfónico	14	168

Ejemplo 4

10 Se prepararon dos pastas dentales idénticas. Una contenía como cuerpos de limpieza anhidrido de hidrogenofosfato de calcio sin tratar, la otra un anhidrido tratado con un 0,75 % de ácido azacicloheptan-2,2-difosfónico. Ambas pastas contenían, además, un 0,1 % de fluoruro como fluoruro sódico.

15 Ya después de un almacenamiento durante 16 días a 50°C no se pudo demostrar en la pasta con los cuerpos de limpieza sin tratar ningún fluoruro soluble, mientras que la pasta con los cuerpos de limpieza inhibidos después de 50 días aún tenía presente un 68 % del fluoruro.

20 En los ejemplos a continuación se indican recetas de agentes para la limpieza de los dientes que contienen, como cuerpos de limpieza, anhidrido de hidrogenofosfato de calcio estabilizado según la presente invención.

Ejemplo 5

Composición de una pasta dental preparada según la presente invención:

5	Glicerina	30,0 partes en peso			
	Agua	18,0	"	"	"
	Celulosa carboximetilica sódica	1,0	"	"	"
10	Anhidrido de hidrogenofosfato de calcio, tratado con un 1 % de ácido azacicloheptan-2,2-difosfónico	36,0	"	"	"
15	Metafosfato sódico, insoluble	10,0	"	"	"
	Laurilsulfato sódico	1,0	"	"	"
	Acido silicico pirógeno	1,5	"	"	"
	Monofluerfosfato sódico	0,5	"	"	"
20	Aceites etéricos	1,5	"	"	"
	Edulcorante sacarina	0,5	"	"	"

25 En lugar del agente de estabilizador C, empleado en la receta anterior, para la estabilización del anhidrido de hidrogenofosfato de calcio se pueden emplear con igual éxito los agentes de estabilización A y B.

Ejemplo 6

30 Composición de una pasta dental preparada según la

presente invención:

5	Anhidrido de hidrogenofosfato de calcio, tratado con un 1 % de ácido azaciclohexan-2,2-difosfónico	40,0 partes en peso			
	Agua	29,3	"	"	"
	Glicerina	18,0	"	"	"
10	Sorbita	7,0	"	"	"
	Celulosa carboximetilica sódica	1,0	"	"	"
	Acido silicopirógeno	1,5	"	"	"
15	Laurilsulfato sódico	1,0	"	"	"
	Aceites etéricos	1,5	"	"	"
	Edulcorante sacarina	0,5	"	"	"
	Fluoruro sódico	0,2	"	"	"

20

En lugar del agente de estabilización A, empleado en la receta anterior, para la estabilización del anhidrido de hidrogenofosfato de calcio se pueden emplear con igual éxito los agentes de estabilización B y C.

25

Ejemplo 7

Composición de un polvo dental preparado según la presente invención:

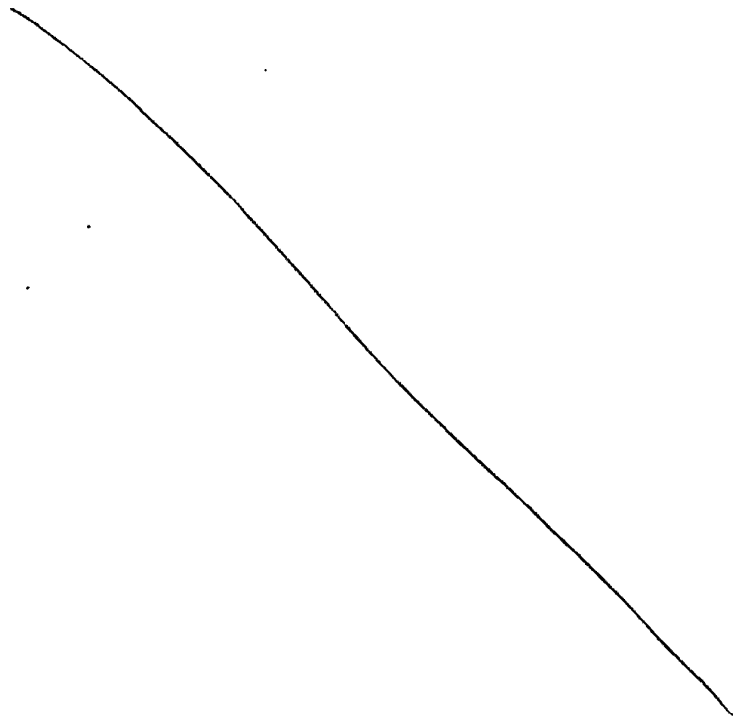
30

Anhidrido de hidrogenofosfato de calcio, tratado con un 1 % de á-

	cido azacicloheptan-2,2-difosfónico ...	50 partes en peso
	Creta precipitada	30,0 " " "
	Acido silicico finamente particulado ..	10,0 " " "
	Lactosa	4,0 " " "
5	Carbonato de magnesio precipitado	3,5 " " "
	Dioxido de titanio	1,0 " " "
	Tanina	1,0 " " "
	Monofluorofosfato sódico	0,5 " " "

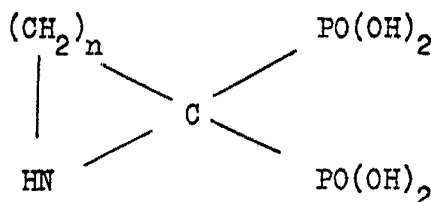
10 En lugar del agente de estabilización C, empleado en la receta anterior, para la estabilización del anhídrido de hidrogenofosfato de calcio se pueden emplear con igual éxito los agentes de estabilización A y B.

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la aplicación de una capa molecular de ácido azacicloalcanfosfónico sobre anhídrido de hidrogenofosfato de calcio, para su estabilización contra la reacción con iones flúor, caracterizado porque en una solución acuosa diluida, ajustada a un pH entre 5 y 10, preferentemente entre 6 y 8, de un ácido azacicloalcan-2,2-difosfónico de fórmula general



10 donde n representa un número entero entre 3 y 5, o bien sus sales hidrosolubles, se suspende, bajo viva agitación, anhídrido de hidrogenofosfato de calcio, en una cantidad de 0,01 hasta 5% en peso, preferentemente 0,1 hasta 2% en peso de ácido azacicloalcanfosfónico, referido al anhídrido de hidrogenofosfato de calcio empleado, la suspensión se deja reposar durante unas 24 horas para cubrir la superficie, a continuación se separa por filtración la sustancia sólida, se lava con algo de agua y alcohol y a continuación se seca.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como sales hidrosolubles se emplean las sales alcalinas, especialmente las sales sódicas.

3. "Procedimiento para la aplicación de una capa molecular de ácido azacicloalcanfosfónico sobre anhídrido de hidrogenofosfato de calcio", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 ABR. 1977

HENKEL & CIE GMBH,

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández

