



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.²: C 01 B
A 61 K

25/32
7/16



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

617 155

⑳ Gesuchsnummer: 15601/75

㉔ Anmeldungsdatum: 01.12.1975

③① Priorität(en): 30.11.1974 DE 2456692

㉔ Patent erteilt: 14.05.1980

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 14.05.1980

⑦③ Inhaber:
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Düsseldorf-Holthausen (DE)

⑦② Erfinder:
Dr. Walter Plöger, Hilden (DE)

⑦④ Vertreter:
Bovard & Cie., Bern

⑤④ **Verfahren zum Stabilisieren von Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat gegen Hydrolyse.**

⑤⑦ Das Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat wird in wässriger Dispersion mit 0,01 - 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Calcium-hydrogenphosphat-dihydrats, 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure oder einem wasserlöslichen Salz davon in Form einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von 5 - 10 behandelt. Das Stabilisierungsverfahren ist leicht und einfach ausführbar. Das solcherart stabilisierte Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat eignet sich insbesondere als Putzkörper in Zahnputzmitteln.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Stabilisieren von Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat gegen Hydrolyse, dadurch gekennzeichnet, dass man dieses in wässriger Dispersion mit 0,01–5 Gew. %, bezogen auf das Gewicht des Calcium-hydrogenphosphat-dihydrats, 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure oder einem wasserlöslichen Salz davon in Form einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von 5–10 behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliches Salz ein Alkalisalz, insbesondere das Natriumsalz, einsetzt.

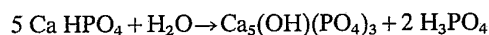
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung mit einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von 6–8 ausführt, und dass der Mengenanteil der Diphosphonsäure bzw. des wasserlöslichen Salzes davon vorzugsweise 0,03–2 Gew. % beträgt.

4. Nach dem Verfahren nach Anspruch 1 gegen Hydrolyse stabilisiertes Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat.

5. Verwendung von gegen Hydrolyse stabilisiertem Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat nach Anspruch 4 als Putzkörper in Zahnputzmitteln.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Stabilisieren von Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat gegen Hydrolyse mittels 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure oder einem wasserlöslichen Salz davon, das erfindungsgemäss stabilisierte Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat sowie dessen Verwendung als Putzkörper in Zahnputzmitteln.

Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat stellt ein häufig in Zahnputzmitteln, wie zum Beispiel Zahnpasten und Zahnpulvern, eingesetztes Poliermittel dar. Neben manchen für diesen Verwendungszweck vorteilhaften Eigenschaften besitzt aber das Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat den Nachteil, dass es nicht hydrolysebeständig ist. Diese mangelnde Hydrolysebeständigkeit wirkt sich besonders gravierend in Wasser enthaltenden Zubereitungen, wie zum Beispiel Zahnpasten, aus, aber auch in Produkten wie Zahnpulvern kann sie zu unerwünschten Folgeerscheinungen führen. In Gegenwart von Feuchtigkeit hydrolysiert Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat leicht unter Freisetzung von Säure, wobei basische Phosphate gebildet werden, die meist Apatitstruktur besitzen. Die sich dabei abspielenden Vorgänge können formal durch die nachstehende Bruttoreaktion wiedergegeben werden:



Die Geschwindigkeit sowie der Endpunkt dieser Reaktion wird durch mehrere Umstände beeinflusst, wie Temperatur, pH-Wert der Stoffmischung und deren Zusammensetzung. Von besonders grossem Einfluss ist hierbei die Temperatur, da das Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat bereits ab 36° C unter Bildung von Calcium-hydrogenphosphat-anhydrid, Hydroxylapatit und Wasser, beziehungsweise Calcium-phosphat-lösung zerfällt. Es ergibt sich somit die Möglichkeit, dass auch ohne Zusatz von Wasser hergestellte Zubereitungen hydrolysieren können. Temperaturen von 36° C und darüber können aber leicht bei der Herstellung Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat enthaltender Zubereitungen oder zum Beispiel bei der Lagerung von Fertigprodukten, insbesondere in tropischen Klimazonen, auftreten.

Durch die bei der Hydrolyse freigesetzte Säure ändert sich unter Umständen nicht nur der pH-Wert der Mischung, sondern es kann sich die gesamte Struktur des Produktes verän-

dern, zum Beispiel kann es zur Verfestigung einer Paste kommen, Pulver können zusammenbacken, Tabletten können zerfallen. Sind neben dem Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat Karbonate in der Mischung, wie dies bei Zahnputzmitteln der Fall sein kann, so kommt es bei der Hydrolyse als sehr unangenehmer Nebenerscheinung zu einer Kohlendioxidentwicklung, die unter Umständen zu einem Platzen der Behälter, wie zum Beispiel Tuben, oder zumindest zu einem Aufblähen führen kann.

Für die Verwendung eines Poliermittels als Putzkörper in Zahnputzmitteln ist dessen Abriebverhalten von ausschlaggebender Bedeutung, denn für diesen Zweck brauchbare Produkte dürfen nur einen Abrieb besitzen, durch den die Zähne nicht beschädigt werden.

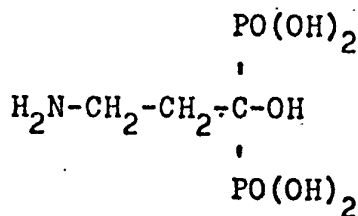
Gerade wegen seines günstigen Abriebverhaltens erfreut sich aber Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat grosser Beliebtheit als Putzkörper in Zahnputzmitteln. Wenn aber durch die Hydrolyse eine Umwandlung in den wesentlich härteren Apatit erfolgt, können unter Umständen zu abrasive Mittel beziehungsweise Mittel unkontrollierter Abrasivität entstehen.

Man hat sich daher bereits früher bemüht, Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat gegen Hydrolyse zu stabilisieren, um dessen problemlosen Einsatz in Zahnputzmitteln zu ermöglichen. Zu diesem Zweck wurden einer Aufschlammung von Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat in Wasser verschiedene Verbindungen, wie Pyrophosphorsäure, Natrium-Calcium-pyrophosphat oder Natriumpyrophosphat, zugegeben, die Aufschlammung wurde sodann filtriert und das erhaltene Produkt in die Zahnputzmittel eingearbeitet. Alle diese Verfahren konnten jedoch nicht befriedigen, da in manchen Fällen zur Erreichung einer ausreichenden Stabilität umständliche Nachbehandlungen der Produkte erforderlich waren, in anderen Fällen das Verfahren selbst beträchtliche technische Schwierigkeiten bereitete.

Es ist ferner vorgeschlagen worden, bestimmte Phosphonsäuren, wie 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure oder Amino-tris-(methylenphosphonsäure), als Stabilisierungsmittel für Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat gegen Hydrolyse zu verwenden. Diese Phosphonsäuren sowie andere in dem Zusammenhang genannte Phosphonsäuren besitzen aber im Hinblick auf die Stabilisierung von Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat zwei wesentliche Nachteile. Ihre stabilisierende Wirkung lässt noch manche Wünsche offen und die Stabilisierung wirkt technische Probleme auf. Für die Verwendung als Stabilisator von Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat für Zahnputzmittel kommen nur Produkte mit möglichst grosser, lang anhaltender inhibierender Wirkung in Frage, da die inhibierende Wirkung der Phosphonsäuren nur eine bestimmte Zeit vorhält, um dann meist plötzlich abzubrechen. Bei den bereits vorgeschlagenen Phosphonsäuren ist die inhibierende Wirkung nicht besonders gross und nicht von ausreichend langer Dauer. Weiterhin wirkt sich nachteilig aus, dass die inhibierende Wirkung der genannten Phosphonsäuren nicht in jedem Fall mit der Erhöhung der Zusatzmenge anwächst, sondern im Gegenteil wieder abfällt, wodurch die gewünschte Dosierung technisch schwer durchführbar wird.

Es wurde nun gefunden, dass eine befriedigende und leicht durchführbare Stabilisierung von Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat gegen Hydrolyse dadurch möglich ist, dass man dieses in wässriger Dispersion mit 0,01–5 Gew. %, vorzugsweise 0,3–2 Gew. %, bezogen auf das Gewicht des Calcium-hydrogenphosphat-dihydrats, 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure oder einem wasserlöslichen Salz davon in Form einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von 5–10, vorzugsweise von 6–8, behandelt.

Die Herstellung der einzusetzenden 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure der Formel



kann auf einfache Weise erfolgen, indem man β -Alanin oder Poly- β -alanin mit einem Gemisch aus Phosphortrichlorid und phosphoriger Säure in Gegenwart oder in Abwesenheit eines organischen Verdünnungsmittels umgesetzt, wie dies in der DE-AS 2 130 794 beschrieben wird.

Mit Vorteil kann die 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure auch in Form ihrer wasserlöslichen Salze, wie insbesondere Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze, Anwendung finden. Die Säure kann leicht in die wasserlöslichen Salze, beispielsweise durch partielle oder vollständige Neutralisation mit entsprechenden Basen, überführt werden.

Die erfindungsgemässe Stabilisierung kann entweder bei der Herstellung des Calcium-hydrogenphosphat-dihydrats oder in einem späteren gesonderten Behandlungsverfahren vorgenommen werden, wobei die Herstellung des Calcium-hydrogenphosphat-dihydrats nach einem literaturbekannten Verfahren, zum Beispiel aus Calcium-hydroxid und Phosphorsäure, erfolgen kann.

Soll die erfindungsgemässe Stabilisierung bereits bei der Herstellung des Calcium-hydrogenphosphat-dihydrats erfolgen, so erweist es sich als zweckmässig, die wässrige Lösung der 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure bzw. des wasserlöslichen Salzes davon erst am Ende des Prozesses dem in wässriger Dispersion vorliegenden Reaktionsgemisch zuzusetzen. Soll die Stabilisierung am vorher isolierten Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat durchgeführt werden, welches die bevorzugte Ausführungsform ist, so wird dieses in wässriger Dispersion mit einer wässrigen Lösung des Stabilisierungsmittels behandelt, wobei ein pH-Wert der Lösung von 5–10, vorzugsweise von 6–8, eingestellt wird. Die notwendige Menge an Stabilisator kann leicht durch Ausprobieren festgestellt werden. Es wurde gefunden, dass vorzugsweise 0,03–2 Gew. %, bezogen auf die Menge des zu stabilisierenden Calcium-hydrogenphosphat-dihydrats, ausreichen sind, falls keine anderen Stabilisatoren zugegen sind. Dabei ist die Menge innerhalb der angegebenen Grenzen vom Ausmass der gewünschten Stabilisation, von der Korngrösse, Oberfläche und Oberflächenstruktur des hergestellten Calcium-hydrogenphosphat-dihydrats sowie von der Kontaktzeit zwischen Stabilisator und zu stabilisierendem Produkt abhängig. Es hat sich ferner als zweckmässig erwiesen, wasserlösliche Salze der 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure, wie zum Beispiel Alkalisalze, insbesondere Natriumsalze, einzusetzen. Soll die freie Säure verwendet werden, so ist es leicht möglich, pH-Wert-Abweichungen, zum Beispiel durch Zugabe von Calciumhydroxid oder Calciumoxid, zu korrigieren. Oftmals ist dies aber wegen der geringen Mengen an zugesetzter 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure gar nicht erforderlich. Das erfindungsgemäss einzusetzende Stabilisierungsmittel kann auch in Kombination mit anderen Stoffen, wie anderen Stabilisatoren, Fällungshilfsstoffen oder Schutzkolloiden eingesetzt werden, wie zum Beispiel mit Pyrophosphat, Tripolyphosphat und anderen Polymerphosphaten, Polysilikaten, Polycarboxylaten, Ligninderivaten, Gummen und Polysacchariden.

Die vorliegende Erfindung betrifft in erster Linie die Herstellung eines gegen Hydrolyse stabilisierten Calcium-hydrogenphosphat-dihydrats für die Verwendung in Zahnputzmitteln. Derartig stabilisierte Produkte können aber auch auf an-

deren Anwendungsgebieten von Vorteil sein. Die herzustellen-
den Zahnputzmittel können ausser dem als Putzkörper die-
nenden stabilisierten Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat die
üblichen Bestandteile, wie zum Beispiel Verdickungsmittel,
Tenside, Emulgatoren, Bakterizide, Geschmacksstoffe enthal-
ten. Die bevorzugte Form des Zahnputzmittels mit einem Ge-
halt an erfindungsgemäss stabilisiertem Calcium-hydrogen-
phosphat-dihydrat stellt die Zahnpasta dar.

Unter Zahnpasten werden im allgemeinen pastöse Zube-
reitungen aus Wasser, Verdickungsmitteln, Netz- und Schaum-
mitteln, Feuchthaltemitteln, Schleif-, Scheuer- oder Putzkör-
pern, Aromastoffen, Geschmackskorrigentien, antiseptischen
und anderen mundkosmetisch wertvollen Stoffen verstanden.
Der Gehalt der Zahnpasten an Putzkörpern, das heisst, an dem
erfindungsgemäss gegen Hydrolyse stabilisierten Calcium-hy-
drogenphosphat-dihydrat, wird sich im allgemeinen in den
Grenzen von 25–60 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmasse
der Zahnpasta, bewegen. Als Netz- und Schaummittel finden
vor allem seifenfreie anionische Tenside Verwendung, wie
Fettalkoholsulfate, zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Mono-
glyceridsulfate, Natriumlaurylsulfoacetat, Sarcoside, Tauride
und andere den Geschmack nicht beeinflussende anionische
Tenside in Mengen von beispielsweise 0,5–5 Gew. %. Zur Her-
stellung des Bindemittels für Zahnpasta können alle für diesen
Zweck üblichen Verdickungsmittel, wie Hydroxyäthylcellu-
lose, Natriumcarboxymethylcellulose, Traganth, Carrageen-
moos, Agar-Agar, Gummiarabikum sowie zusätzlich feinteilige
Kieselsäuren, herangezogen werden. Als Feuchthaltemit-
tel dienen in erster Linie Glycerin und Sorbit in Mengen, die
etwa bis zu $\frac{1}{3}$ der gesamten Zahnpasta betragen können.
Die erwünschte Aroma- und Geschmacksnote lässt sich durch
einen Zusatz ätherischer Öle, wie Pfefferminz-, Nelken-, Win-
tergrün-, Sassafrasöl sowie von Mitteln zum Süssen, wie Sac-
charin, Dulcin, Dextrose, Lävulose, erzielen. Daneben können
noch kariesverhütende Zusätze, wie zum Beispiel Fluoride
oder Fluorophosphate, erfolgen.

Da die Herstellung des gegen Hydrolyse stabilisierten Pro-
duktes bevorzugt durch Behandeln eines vorher isolierten
Calcium-hydrogenphosphat-dihydrats in wässriger Dispersion
mit einer wässrigen Lösung des Stabilisierungsmittels erfolgt,
ist es natürlich möglich, ein in einer bereits fertigen Zahnpasta
befindliches, nur mangelhaft durch andere Zusätze stabilisiertes
Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat nachträglich durch einen
Zusatz von Salzen der 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-di-
phosphonsäure gegen Hydrolyse zu stabilisieren. Derartige
Massnahmen können in besonders gelagerten Fällen ange-
bracht sein, sollten jedoch auf Ausnahmen beschränkt bleiben,
da der Erfolg einer derartigen schwer kontrollierbaren Be-
handlung in einem so heterogenen System wie dies eine Zahn-
pasta darstellt, nicht immer voll gewährleistet ist.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der
Erfindung näher erläutern.

Zunächst soll die Herstellung der erfindungsgemäss als
Stabilisierungsmittel zu verwendenden 3-Amino-1-hydroxy-
propan-1,1-diphosphonsäure beschrieben werden.

Herstellungsvorschrift der 3-Amino-1-hydroxypropan- 1,1-diphosphonsäure

Zu einer im siedenden Wasserbad erhitzten Mischung von
89,1 g (1 Mol) β -Alanin, 123 g phosphoriger Säure (1,5 Mol)
und 500 ml Chlorbenzol werden unter Rühren langsam 206 g
(1,5 Mol) Phosphortrichlorid getropft, und es wird noch
3 Stunden lang im siedenden Wasserbad weitererhitzt. Wäh-
rend dieser Zeit wird der Kolbeninhalt fest. Nach beendeter
Reaktion werden 600 ml Wasser zugegeben, kurz weiterer-
hitzt, mit Tierkohle behandelt und heiss filtriert. Aus der
wässrigen Phase kristallisiert im Kühlschrank allmählich die
3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure aus. Die

Mutterlauge wird eingengt und mit Methanol versetzt, wobei noch weitere Phosphonsäure ausfällt. Die Phosphonsäure wird anschliessend aus Wasser umkristallisiert.

Die nachfolgenden Beispiele dienen dem Nachweis der überlegenen Wirksamkeit der erfindungsgemäss behandelten, als Stabilisierungsmittel einzusetzenden 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure. Hierbei wurden die erfindungsgemäss stabilisierten Produkte nicht nur mit unbehandeltem Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat, sondern auch mit Produkten verglichen, die durch Behandlung mit anderen strukturell verschiedenen Phosphonsäuren erhalten wurden. Als Mass für die Stabilisatorwirkung wurde die Hydrolyse des Calcium-hydrogenphosphat-dihydrats in wässriger Suspension bei 60° C dadurch verfolgt, dass die bei der Hydrolyse entstehende Säure laufend durch Lauge zurücktitriert wurde, wodurch während der gesamten Hydrolyse ein konstanter pH-Wert der Hydrolyselösung gewährleistet war. Der Laugenverbrauch wurde über die Zeit verfolgt und gab somit zu jedem Zeitpunkt ein Mass für den Fortgang der Hydrolyse. Der Laugenverbrauch kann auch in Prozenten vom Endverbrauch angegeben werden, was dann dem Prozentsatz an Phosphat entspricht, der zum jeweiligen Zeitpunkt hydrolysiert ist. Die Titration über die Zeit kann mit Vorteil mittels eines registrierenden Autotitrators durchgeführt werden, der für pH-stat-Messungen eingerichtet ist.

Um die Einzelversuche echt vergleichen zu können, ist es bei den Messungen nicht nur notwendig, zum Beispiel die Parameter-Temperatur, pH-Wert, Menge des zu hydrolysierenden Calcium-hydrogenphosphat-dihydrats und der Hydrolyselösung konstant zu halten, sondern es muss auch immer das gleiche Phosphat eingesetzt werden. Diese Forderung wurde im vorliegenden Fall dadurch erfüllt, dass nach der Vorschrift von A. T. Jensen und J. Rathlev (in J. C. Bailor, Inorganic Syntheses, Bd. 4, New York-Toronto-London 19553, S. 1/218, 20) eine grosse Menge gut kristallinen Calcium-hydrogenphosphat-dihydrats hergestellt und die Korngrössenfraktion zwischen 0,5 und 1 mm ausgesiebt wurde.

Beispiel 1

In 10 ml Wasser wurden 13,6 mg 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure (0,136 Gew. %, bezogen auf $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) gelöst. Die Lösung wurde mit Natronlauge auf pH-Wert 7,5 gestellt und auf 25 ml mit Wasser aufgefüllt. Dazu wurden 15 ml Barbitallpuffer von pH-Wert 7,5 gegeben. In dieser Lösung wurden dann 10 g Ca-Hydrogenphosphat-Dihydrat suspendiert, 24 Stunden lang in der Lösung belassen, anschliessend abgesaugt, mit etwas Wasser und Alkohol ge-

10 waschen und getrocknet.

In gleicher Weise wurden Calcium-hydrogenphosphat-dihydrate hergestellt, die jeweils mit 37 mg (0,37 Gew. %, bezogen auf $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) der folgenden Phosphonsäuren behandelt worden waren:

- 15 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure
- N-Methylaminomethandiphosphonsäure
- N,N-Dimethylaminomethandiphosphonsäure
- 2-Phosphonopropan-1,2-dicarbonsäure
- 20 Amino-tris-(methylenphosphonsäure)

Ebenfalls wurde eine gleichartige Probe ohne Phosphonsäurezusatz hergestellt.

Von diesen behandelten Calcium-hydrogenphosphat-dihydraten wurden jeweils 2,58 g in einem temperierbaren Gefäss mit 3 ml einer Barbitallpufferlösung von pH-Wert 7,6 und 7 ml Wasser versetzt. Dazu wurde eine auf etwa 80° C erwärmte Mischung aus 7 ml Barbitallpuffer pH-Wert 8 und 33 ml Wasser gegeben. Man erhält dadurch eine $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Suspension von 60° C und einen pH-Wert von 7,5. Mittels eines automatischen Titrators wurde durch Zusatz von NaOH der pH-Wert der Suspension konstant gehalten und der durch die Hydrolyse verursachte Laugeverbrauch über die Zeit registriert.

Für die einzelnen Proben ergeben sich folgende Hydrolysezeiten; die in der nachstehenden Tabelle 1 wiedergegeben sind.

Tabelle 1

Inhibitor	Zeitdauer für x % Hydrolyse (Minuten)					
	10%	20%	40%	60%	80%	100%
0,136 Gew. % 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure	105	122	137	139	143	155
0,37 Gew. % 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure	30	32	35	39	42	52
0,37 Gew. % N-Methylaminomethandiphosphonsäure	65	68	71	73	74	80
0,37 Gew. % N,N-Dimethylaminomethandiphosphonsäure	19	21	23	26	31	43
0,37 Gew. % 2-Phosphonopropan-1,2-dicarbonsäure	7	8	11	16	24	35
0,37 Gew. % Amino-tris-(methylenphosphonsäure)	15	17	20	24	28	35
ohne Zusatz	7,5	7,8	8,0	8,2	8,3	9,4

Diese Messwerte zeigen deutlich, dass die beanspruchte Phosphonsäure wesentlich wirksamer ist als die Vergleichssubstanzen, obwohl sie nur in der halben Menge eingesetzt wurde.

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 wurden Calcium-hydrogenphosphat-dihydrate hergestellt und gemessen, die mit den in der Tabelle 2 angegebenen Menge des jeweiligen Inhibitors behandelt waren.

Die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehender Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Inhibitor		Zeitdauer für x % Hydrolyse (Minuten)					
		10%	20%	40%	60%	80%	100%
0,75 Gew. %	3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure	500	640	1010	1035	1038	1045
0,75 Gew. %	N-Methylpyrrolidon-5,5-diphosphonsäure	11	12	14	18	24	40
0,75 Gew. %	2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure	13	14	17	23	30	38
0,75 Gew. %	Äthylendiamintetra-(methylenphosphonsäure)	56	60	65	68	72	80
0,75 Gew. %	Amino-tris-(methylenphosphorsäure)	15	17	20	24	28	35

Bei gleicher Einsatzkonzentration zeigt in dieser Versuchsreihe die erfindungsgemässe Phosphonsäure ihre überlegene Wirkung.

Beispiel 3

Ein bereits mit bekannten Mitteln stabilisierter, handelsüblicher $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Putzkörper wurde nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren mit 0,75 Gew. % der beschriebenen Phosphonsäure zusätzlich behandelt und gemessen. Die sich daraus ergebende zusätzliche Hydrolysestabilisierung wird mit einer nicht zusätzlich behandelten Probe und mit einer Probe, die mit einer für diesen Zweck bereits bekanntgewordenen Phosphonsäure behandelt war, verglichen. Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäss verwendete Verbindung eine deutliche zusätzliche Inhibierung ergibt, die derjenigen bereits bekannter Verbindungen weit überlegen ist. Die bei den Messungen erhaltenen Werte finden sich in nachstehend aufgeführter Tabelle 3.

Tabelle 3

Zusätzlicher Inhibitor	Zeitdauer für 100% Hydrolyse (Minuten)
ohne	140
0,75 Gew. % Amino-tris-(methylenphosphonsäure)	185
0,75 Gew. % 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure)	1590

In den nachfolgenden Beispielen werden Rezepturen von Zahnputzmitteln angegeben, die erfindungsgemäss stabilisier-

tes Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat als Putzkörper enthalten.

20

Beispiel 4

Zusammensetzung einer Zahnpasta.

	Gewichtsteile
Glycerin	30,0
Wasser	18,0
25 Natriumcarboxymethylcellulose	1,0
Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat behandelt mit 1 Gew. % 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure	36,0
30 unlösliches Natriummetaphosphat	10,0
Natriumlaurylsulfat	1,0
pyrogene Kieselsäure	1,5
35 Natriummonofluorophosphat	0,5
ätherische Öle	1,5
Süssstoff Saccharin	0,5

Beispiel 5

40 Zusammensetzung eines Zahnpulvers.

	Gewichtsteile
Calcium-hydrogenphosphat-dihydrat behandelt mit 1 Gew. % 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure	50,0
45 gefällte Kreide	30,0
feinteilige Kieselsäure	10,0
Milchzucker	4,0
gefälltes Magnesiumcarbonat	4,0
50 Titandioxid	1,0
Tannin	1,0