



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201021835 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：097147977

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 10 日

(51)Int. Cl. : A61K6/06 (2006.01) C04B28/18 (2006.01)

(71)申請人：臺北醫學大學 (中華民國) TAIPEI MEDICAL UNIVERSITY (TW)

臺北市信義區吳興街 250 號

(72)發明人：楊正昌 YANG, JEN CHANG (TW)；李佩穎 LEE, PEI YING (TW)；紀典佑 JI, DIAN YU (TW)；鄧乃嘉 TENG, NAI CHIA (TW)；謝松志 HSIEH, SUNG CHIH (TW)；李勝揚 LEE, SHENG YANG (TW)

(74)代理人：吳冠賜；蘇建太；林志鴻

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：2 共 37 頁

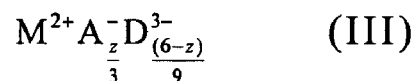
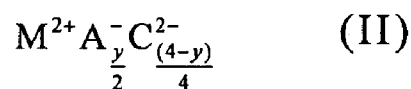
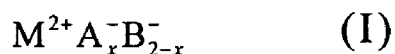
(54)名稱

一種新型改善卜特蘭水泥操作性之非晶性金屬鹽材料及其在牙科領域之應用

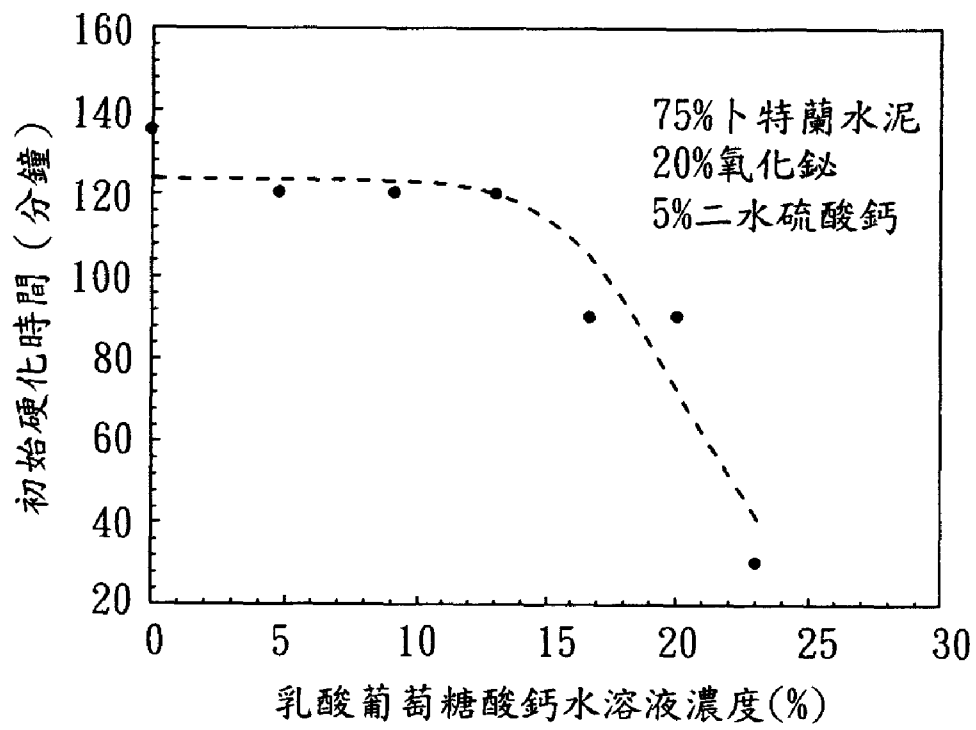
A NOVEL AMORPHOUS METAL SALT FOR ENHANCING THE MANAGEABILITY OF PORTLAND CEMENTS AND ITS APPLICATIONS IN DENTAL FIELDS

(57)摘要

本發明係有關於一種新型改善卜特蘭水泥操作性之非晶性二價金屬鹽類及其應用，其典型結構如下式(I)、(II)、或(III)所示：



其中， M^{2+} 、 A^- 、 B^- 、 C^{2-} 、 D^{3-} 、 x 、 y 、 z 係如說明書所定義。本發明中所謂之操作性改善係指縮短初始硬化時間及增進水泥拌混時之凝聚性。此外，藉由將本發明之非晶性二價金屬鹽類添加於卜特蘭水泥中，並分別結合骨填補材或顯影劑，即可應用於牙科之牙齒窩洞填補或根管之封填修復。藉此，可縮短封填材料之硬化時間並增進材料拌混時之凝聚性，以提升臨床操作便利性。



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97147977

※ 申請日： 97.12.10 ※IPC 分類： A61K 6/06 (2006.01)
C04B 28/18 (2006.01)

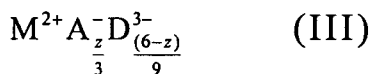
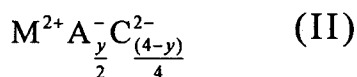
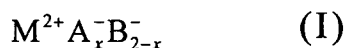
一、發明名稱：(中文/英文)

一種新型改善卜特蘭水泥操作性之非晶性金屬鹽材料及其在牙科領域之應用

A NOVEL AMORPHOUS METAL SALT FOR
ENHANCING THE MANAGEABILITY OF
PORTLAND CEMENTS AND ITS APPLICATIONS IN
DENTAL FIELDS

二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種新型改善卜特蘭水泥操作性之非晶性二價金屬鹽類及其應用，其典型結構如下式(I)、(II)、或(III)所示：

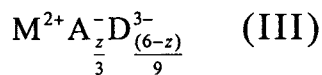
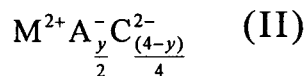
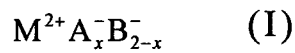


其中， M^{2+} 、 A^- 、 B^- 、 C^{2-} 、 D^{3-} 、 x 、 y 、 z 係如說明書所定義。本發明中所謂之操作性改善係指縮短初始硬化時間及增進水泥拌混時之凝聚性。此外，藉由將本發明之非晶性二價金屬鹽類添加於卜特蘭水泥中，並分別結合骨填補材或顯影劑，即可應用於牙科之牙齒窩洞填補或根管之

封填修復。藉此，可縮短封填材料之硬化時間並增進材料拌混時之凝聚性，以提升臨床操作便利性。

三、英文發明摘要：

A novel amorphous divalent metal ion salt for enhancing the manageability of a Portland cement and its application in dental field are disclosed. Typical formula (I), (II), or (III) of this amorphous metal ion salt are shown as following:



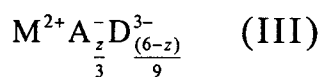
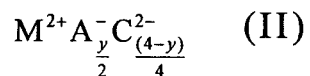
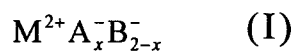
wherein, M^{2+} , A^- , B^- , C^{2-} , D^{3-} , x , y , and z are defined the same as the specification. The manageability of Portland cement includes short setting time and tendency of cement paste sticking together. A novel tooth filling material comprises: a Portland cement, a bone substitute substance, and an amorphous divalent metal ion salt with formula of (I), (II), or (III). In addition, a novel root canal filling material comprises: a Portland cement, a radiopaque substance, and an amorphous divalent metal ion salt with formula of (I), (II), or (III). This amorphous divalent metal ion salt in the filling material of the present invention can improve the sticking together and reduce the setting time, thus offering more convenient in dental applications.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖（ 2 ）。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



其中， M^{2+} 、 A^- 、 B^- 、 C^{-2} 、 D^{-3} 、 x 、 y 、 z 係如說明書所定義。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種縮短卜特蘭水泥初始硬化時間及改善其操作性之新型非晶性二價金屬鹽類材料及其應用。

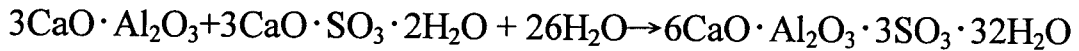
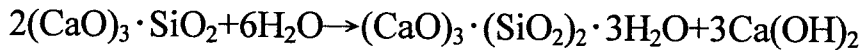
- 5 以二價金屬離子結合兩個獨立且相異之有機酸根離子或無機酸根離子，透過擾亂原子結構排列之規則性，以形成高溶解度之非晶性金屬鹽，並在卜特蘭水泥水合反應末期時析出後可以提高黏度，使其在牙科之牙齒窩洞填補或根管之封填修復時，縮短封填材料之硬化時間並增進材料拌混
- 10 時之凝聚性，而可提升臨床操作上之便利性。

【先前技術】

- 一般而言，卜特蘭水泥根據美國材料實驗協會(ASTM)所公佈的ASTM C150標準來訂定，依其水泥化合物含量不同，將水泥分類為第Ⅰ型(普通卜特蘭水泥)、第Ⅱ型(中度抗硫及中度水化熱水泥)、第Ⅲ型(早強水泥)、第Ⅳ型(低熱水泥)、第Ⅴ型(抗硫水泥)型態等五種型式。
- 15

- 典型第Ⅰ型卜特蘭水泥之組成份包括50 %之矽酸三鈣(tricalcium silicate, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、25 %之矽酸二鈣(dicalcium silicate, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、10%之鋁酸三鈣(tricalcium aluminate, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、10%之鐵鋁酸四鈣(tetracalcium aluminoferrite, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)、及5 %之硫酸鈣(calcium sulfate, gypsum, $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。當水加入卜特蘭水泥粉中以後，就產生化學水合(hydration)反應而開始硬化，
- 20

其主要之反應式如下：



由上述反應式顯示，卜特蘭水泥之水合硬化反應與水及鈣離子之存在息息相關，水與水泥粉末之比例不僅關係到卜特蘭水泥內各成分之溶解，更關係到反應生成物中矽酸鈣水化膠體(calcium silicate hydrates, C-S-H)及鋁酸鈣水化膠體(calcium aluminate hydrates, C-A-H)之生成速率與硬化後之水泥物性。

因應具時效性工程工法之需求，所發展出快速硬化之水泥，可用石灰石和鐵礬土燒到燒結狀態，再磨成細粉而製成。亦或以使用添加劑促進卜特蘭水泥之水合作用，在1996年，Shawn Evans與Kevin Wallace於美國專利5,554,218中揭露，以粒徑低於2,250 μm 之氯化鈣(CaCl_2)添加於卜特蘭水泥中，可以加速水合反應，縮短硬化時間。另外在美國專利5,792,252中揭露在水泥以成份中添加鹼金屬碳酸鹽(alkali metal carbonate)，可以加速水泥之硬化，將水泥之初始硬化時間縮短至35~145 min。

T.A. Buerge et al.於美國專利5,605,571中揭露一不含氯化物(chloride)及亞硝酸鹽(nitrite)之加速水泥硬化之添加劑，其組成份如下，1-35 %之烷基醇胺(alkanolamine)組分，1-20 %之硫氰酸(thiocyanate)組分，1-25 %之羧酸(carboxylic acid)組分和1-40 %包括硝酸鹽(nitrate)、硫化物(sulfite)或者硝酸鹽和硫化物的組合，可將卜特蘭水泥之初

始硬化時間縮短至120~150 min。

5 臨床上，組織發炎區域常呈現酸性環境，其pH值可能由正常組織的pH 7.35 降低到pH 5.6，因此卜特蘭水泥在水合硬化後所形成之高鹼性(~ pH 12)與良好之固體封填結構，使其可以成為良好之生醫材料，而成為可提供封填與緩解發炎功能之牙科材料。然而臨床上對卜特蘭水泥材料之使用與需求與建築工程上之使用不盡相同，使發展出符合臨床需求之產品有其必要性。

10 臨床上，齲齒窩洞及根管區域為常見之牙科問題。根管治療係指對於病變的齒髓及其根尖周圍組織，採用牙齒覆髓或斷髓劑或根尖充填劑，以封閉患部避免細菌感染發炎，並促使牙根周圍組織的修補癒合的方法。在牙科常用之根管封填材料種類眾多，許多的材料被嘗試用於封閉根管系統和根尖周圍組織或是牙周組織之間的管道，諸如銀粉、馬來亞膠、Cavit、IRM、Super EBA、複合樹脂(composite resin)、玻璃離子體(glass ionomer cement)等，但是都有微滲漏(microleakage)，不同程度的細胞毒性(cytotoxicity)，臨床操作困難以及對溼氣敏感的缺點，均非理想的逆向充填或根管穿孔修補材料。

20 理想的牙科填補材料，應該具備「良好的封閉能力」、「良好的生物相容性」和「簡易的臨床操作性質」，同時必須符合體積穩定、不具溶解性及不會與根尖組織液作用的要求，且具有放射線不透性(radiopacity)等性質。

在常用於根管治療之各種材料中，以由Dentsply公司發展之三氧礦化物(MTA, mineral trioxide aggregate)，因具高鹼性、良好的封閉性及邊緣密合性、生物相容性、引導細胞激素(cytokine)釋放等特性，廣泛地運用在牙科領域之根尖充填(root-end filling)、牙根及根叉穿孔修復(repair of root & furcation perforation)、覆髓(pulp capping)和冠髓切除術(pulpotomy)，及根尖成形術(apexification)等根管之治療上。

Mineral Trioxide Aggregate 簡稱為MTA即是礦物氧化物的聚合物，是在1993年，由Lee 等人於Loma Linda 大學所研發出用於封閉根管系統與根尖或牙周組織尖通道的材料。MTA之主要成份為氧化鈣和矽酸鈣化合物之tricalcium complex粉末顆粒，加入少量各種類的mineral oxide 其目的在於調整材料的化學物理性質，最初所發展出的MTA材料，為灰色三氧礦化物(grey MTA)，其主要成分約為75%之第I型卜特蘭水泥(Portland cement)、5%之石膏(gypsum)、20%之氧化鉍(bismuth oxide)，然而，灰色MTA硬化後成灰綠色，反而影響到修復後牙齒的外觀。因此，目前Dentsply公司已經以新型之白色MTA(去除卜特蘭水泥中具深綠色澤之鐵鋁酸四鈣)，取代灰色MTA。此外bismuth oxide則是讓MTA具有x光放射線不透性(radiopacity)，因此可使用放射線照相方法檢測其封填的狀況。

儘管MTA具有良好的封填效果，然而其在操作上長達3~4小時之硬化時間，使得在手術過程中易受到組織液或血

液的沖刷，影響其封閉性與治療效果，且在拌合初期粉體呈現顆粒狀不易聚集。

為解決上述問題，WO 2005/039509A1提供一種以卜特蘭水泥(MTA主要成份)為主成分之牙齒修補材料，其藉由添加增稠劑之聚乙烯醇(poly(vinyl alcohol))以改善操作性。然而，此技術無助於所短初始硬化時間，而其所使用的顯影劑為氧化鋇，故仍未解決牙齒呈現非自然顏色的問題。

此外，US2007009858揭露一種牙齒封填材料，其利用做為硬化加速劑之氯化鈣及做為增稠劑之纖維素，來改善MTA初始固化時間過長及操作性不佳的問題。經添加氯化鈣及纖維素之後，其固化時間可縮短至約35分鐘。然而氯化鈣之粒徑約250~1,250 μm 之間，略嫌太大而易導致MTA拌混後顆粒不易聚集。

2007年Wiltbank et al.研究顯示，加入5 wt%氯化鈣可以將MTA硬化時間由3~4小時縮短至約35~45分鐘，而硬化後之pH值約在11~12之間。而添加5wt%之甲酸鈣可將硬化時間縮短為15分鐘，而硬化後之pH值高達13，但仍未能解決調拌時操作性不佳之問題。

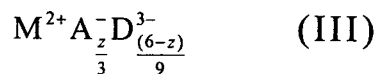
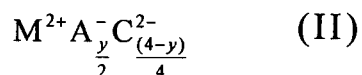
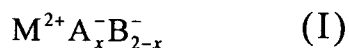
此外，2008年Ding et al.研究顯示磷酸氫鈉可將白色MTA之水合硬化時間縮短至25分鐘。然而，此鈣化合物僅有助於加速初始硬化反應，但對於調拌時操作性的改善並無幫助。

儘管目前係藉由添加鈣化合物或磷酸氫鈉做為水合硬化加速劑，以將初始固化時間縮減至約40分鐘，但仍不符合臨床上期盼在10~15分鐘內硬化之理想操作需求，且這種單純加速硬化之方法，對於調拌時操作性的改善並無助益。因此，若能將MTA的水合硬化加速劑與改善操作之增稠劑合而為一，更能簡化根管治療材料之配方，並簡化醫療器材產品之認證。所以，目前亟需發展出一種添加劑，可同時縮減MTA水合硬化時間且達到改善操作性之目的。

10 【發明內容】

本發明之主要目的係在提供一種非晶性二價金屬鹽類，能縮短卜特蘭水泥之水合硬化時間及拌混時之凝聚性，因而改善卜特蘭水泥之操作性。

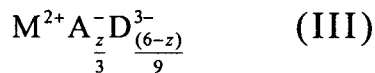
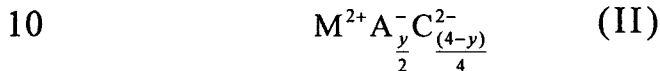
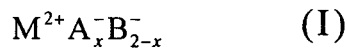
為達成上述目的，本發明提供一種新型改善卜特蘭水泥操作性之非晶性二價金屬鹽類，其結構如下式(I)、(II)、或(III)所示：



20 其中， M^{2+} 為二價金屬離子， A^- 、 B^- 、 C^{2-} 、 D^{3-} 係各自獨立且為相異之 $C_1 \sim C_{15}$ 有機酸根離子或無機酸根離子， x 係介於0至2， y 係介於0至4，且 z 係介於0至6。在此，所謂之操作性改善係指縮短初始硬化時間及增進水泥拌混時之凝聚性。

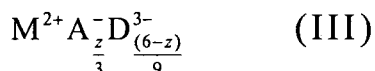
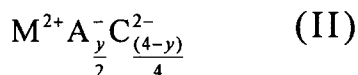
本發明之另一目的係在提供一種應用新型之非晶性二價金屬鹽水溶液，發展出牙科用之硬化時間短且臨床操作性佳之封填材料，應用於牙齒窩洞填補或根管之封填修復。

為達成上述目的，本發明之牙齒窩洞填補材料，其包括：
5 粉狀組成物、及一非晶性二價金屬鹽溶液。其中，粉狀組成物包括一卜特蘭水泥、及一磷酸鈣骨替代材，並可選擇性的包含一石膏。而非晶性二價金屬鹽係如下式(I)、(II)、或(III)所示：



其中， M^{2+} 為二價金屬離子， A^- 、 B^- 、 C^{2-} 、 D^{3-} 係各自獨立且為相異之 $C_1 \sim C_{15}$ 有機酸根離子或無機酸根離子， x 係介於0至2， y 係介於0至4，且 z 係介於0至6；而磷酸鈣骨替代材係為 β -磷酸三鈣或非晶性磷酸鈣
15

再者，本發明亦提供一種根管封填材料，其包括：一粉狀組成物、一非晶性二價金屬鹽溶液。其中，粉狀組成物包括一卜特蘭水泥、及一顯影劑，並可選擇性的包含一石膏。而非晶性二價金屬鹽係如下式(I)、(II)、或(III)所示：



其中， M^{2+} 為二價金屬離子， A^- 、 B^- 、 C^{-2} 、 D^{-3} 係各自獨立且為相異之 $C_1\sim C_{15}$ 有機酸根離子或無機酸根離子， x 係介於0至2， y 係介於0至4，且 z 係介於0至6；而顯影劑係為鹼式碳酸鋁或氧化鋁。

5 在本發明之非晶性二價金屬鹽類、牙齒窩洞填補材料、及根管封填材料中，較佳地，卜特蘭水泥係為第一型卜特蘭水泥。然而，其他型式之卜特蘭水泥仍可應用於本發明中。其中，第一型卜特蘭水泥包括下列組成份：

組成份	百分比(%)
SiO_2	18~23
Al_2O_3	2~6
Fe_2O_3	3~7
CaO	62~68
MgO	0.5~4
SO_3	1~4
鹼金屬氧化物(Na_2O , K_2O)	0~2

10 在本發明之非晶性二價金屬鹽類、牙齒窩洞填補材料、及根管封填材料中，卜特蘭水泥之佈蘭數(Blaine number)可介於4000至5500 cm^2/g 範圍內。較佳地，佈蘭數可介於4600至5500 cm^2/g 範圍內

15 在本發明之非晶性二價金屬鹽類、牙齒窩洞填補材料、及根管封填材料中， M^{2+} 可為IIA族金屬離子。較佳為，係 M^{2+} 選自如鉍離子、鎂離子、鈣離子、鋇離子、及鋇離子所組成之群組。更佳之 M^{2+} 係為鈣離子。

在本發明之非晶性二價金屬鹽類、牙齒窩洞填補材料、及根管封填材料中，無機酸根離子可為包含氮、磷、硫、或鹵素之無機酸根離子。較佳為，無機酸根離子係選自由硝酸根(nitrate)、硫酸根(sulfate)、氯離子(chloride)、
5 磷酸根(phosphate)所組成之群組。

在本發明之非晶性二價金屬鹽類、牙齒窩洞填補材料、及根管封填材料中，有機酸根離子係選自由葡萄糖酸根(gluconate)、乳酸根(lactate)、丙酮酸根(pyruvate)、乙醇酸根(glycolate)、氯乙酸根(chloractate)、二氯乙酸根
10 (dichloroacetate)、三氯乙酸根(trichloroacetate)、氰乙酸根(cyanoacetate)、酒石酸根(tartrate)、琥珀酸根(succinate)、戊二酸根(glutarate)、順丁烯二酸根(maleate)、反丁烯二酸根(fumarate)、丙二酸根(malonate)、檸檬酸根(citraconate)、鄰苯二甲酸根(ortho-phthalate)、間苯二甲酸根
15 (meta-phthalate)、對苯二甲酸根(para-phthalic)、檸檬酸根(citrate)、丙三甲酸根(1,2,3-propanetricarboxylate)、苯三甲酸根(trimellitate)、1,3,5-戊烷三羧酸根(1,3,5-pentanetricarboxylate)所組成之群組。

在本發明之非晶性二價金屬鹽類、牙齒窩洞填補材料、及根管封填材料中，較佳為，式(I)中之A⁻為乳酸根，
20 且B⁻為葡萄糖酸根。

在本發明之非晶性二價金屬鹽類、牙齒窩洞填補材料、及根管封填材料中，較佳為，非晶性二價金屬鹽係為乳酸葡萄糖酸鈣(calcium lactate gluconate, CLG)。

在本發明之非晶性二價金屬鹽類、牙齒窩洞填補材料、及根管封填材料中，非晶性二價金屬鹽水溶液之濃度係在5至30重量百分比範圍內，而該非晶性二價金屬鹽溶液與該粉狀組成物之比例(liquid-to-powder ratio)為係介於1:2至1:5，且顯影劑之含量可在10至25重量百分比範圍內。

在使用根管封填材料時，係藉由卜特蘭水泥的水合硬化反應提供牙齒的封閉性，而達到修復牙齒的目的。其中，卜特蘭水泥之水合硬化反應與水及鈣離子之存在息息相關。儘管含鈣化合物之添加有助於加速卜特蘭水泥之初始硬化反應，然而若飽和後形成結晶性析出物，則無助於操作性之改善。而本發明係使用一種非晶性二價金屬鹽水溶液，除可加速卜特蘭水泥初始硬化之水合反應，更可在飽和析出後增加牙科填補材料之凝聚性，而有助於提升臨床的操作性。再者，本發明之根管封填材料，使用鹼式碳酸鈹取代常用之氧化鈹，而不會造成修補後的牙齒顏色較深影響美觀之問題。

另一方面，本發明更提供一種牙齒窩洞填補材料或根管封填材料之製備方法，其步驟包括：(A) 提供上述之粉狀組成物、及非晶性二價金屬鹽水溶液；及(B) 混合粉狀組成物、及非晶性二價金屬鹽水溶液。

於上述之製備方法中，非晶性二價金屬鹽溶液與粉狀組成物之水粉比(liquid-to-powder ratio)範圍係介於1:2至1:5之間。

【實施方式】

將以下列實施例，詳細地描述本發明之技術內容。

《非晶性二價金屬鹽之備製》

實施例 1：乳酸葡萄糖酸鈣(calcium lactate gluconate)

製備乳酸葡萄糖酸鈣

- 5 將 27.0 g 乳酸(MW=90.1 g/mol)及 35.6 g 葡萄糖酸內酯
分別加入 100 mL 去離子水中混合均勻後配製成溶液，加
入 14.0 g 之氧化鈣(MW=56.1 g/mol)，經混合攪拌 1 小時
反應後過濾之，所收集之濾液，即為乳酸葡萄糖酸鈣溶液，
其 pH 值約在 9.8，經乾燥即為乳酸葡萄糖酸鈣粉，而此粉
10 末在 25℃ 水中之溶解度(solubility)為 35.7~41.0 g/100 ml。

x-ray 繞射 (diffraction) XRD

- 上述之乳酸葡萄糖酸鈣粉之結晶形態鑑定係利用廣角
x 光繞射儀(wide-angle x-ray diffraction, XRD)進行分析。首
先，取約 1 g 之粉狀樣品，填入樣品載台並以載玻片將填入
15 的粉體壓平，置於 x 光繞射儀(x-ray Diffractometer, MaxRC,
Rigaku, Japan)上，以 $K\alpha(=1.541838\text{\AA})$ 為光源， $10^\circ/\text{min}$ 速
率進行繞射， 2θ 掃描角度範圍從 $5^\circ\sim 60^\circ$ 。將 x-ray 繞射數
據之特徵峰，依 JCPDS (Joint Committee on Powder
Diffraction Standards) 資料庫進行比對分析。分析結果顯示
20 乳酸葡萄糖酸鈣粉末具有非晶性(amorphous)之構造，如圖
1 所示。

實施例 2：乳酸硫酸鈣(calcium lactate sulfate)

將 2.45 g 硫酸(MW=98.1 g/mol)及 1.80 g 乳酸
(MW=90.1 g/mol)加入 50 mL 去離子水中混合均勻後配製成

溶液，加入 2.00 g 之氧化鈣(MW=56.1 g/mol)，經混合攪拌反應 1 小時後過濾之，所收集之濾液即為乳酸硫酸鈣溶液，其 pH 值為 9.7，經乾燥後即為乳酸硫酸鈣粉，該粉末在 25 °C 水中之溶解度(solubility)為 4.6~5.0 g/100 ml，而生成物之結晶形態鑑定如實施例 1 之步驟進行分析，結果顯示乳酸硫酸鈣粉末為非晶性之構造，如圖 1 所示。

實施例 3：硫酸葡萄糖酸鈣(calcium sulfate gluconate)

將 2.45 g 硫酸(MW=98.1 g/mol)及 3.92 g 葡萄糖酸內酯(W=178.0 g/mol)加入 50 mL 去離子水中混合均勻後配製成溶液，加入 2.00 g 之氧化鈣(MW=56.1 g/mol)，經混合攪拌反應 1 小時後過濾之，所收集之濾液即為硫酸葡萄糖酸鈣溶液，其 pH 值為 9.3，經乾燥即為硫酸葡萄糖酸鈣之粉末，該粉末在 25°C 水中之溶解度(solubility)為 30.1~31.7 g/100 ml。此外，生成物之結晶形態鑑定如實施例 1 之步驟進行分析，結果顯示硫酸葡萄糖酸鈣粉末為非晶性之構造，其繞射光譜如圖 1 所示。

比較例 1：二水硫酸鈣(calcium sulfate dihydrate)

將 0.1 moles 硫酸鉀 (MW=174.3 g/mol) 及 硝酸鈣 (MW=164.1 g/mol)分別溶解在去離子水中，待均勻溶解後利用油浴鍋預熱至 95 °C，再將兩種溶液混合在設定的溫度進行反應，兩小時後將其取出，利用玻璃纖維濾紙及抽氣漏斗將樣品以連續過濾與清洗後，以烘箱乾燥樣品，該粉末在 25°C 水中之溶解度(solubility)為 0.2 g/100 ml，生成物之結晶形態鑑定如實施例 1 之步驟進行分析，XRD 之 2θ 掃描

特徵峰出現在11.64°、20.75°、23.41°及29.14°，結果顯示特徵峰分別屬於二水硫酸鈣(俗稱石膏，gypsum)之晶面(0 2 0)、(0 2 1)、(0 4 0)、(0 4 1)，具結晶構造，其繞射光譜如圖1所示。

5 下表1為上述實施例1~3及比較例1之所製備之二價金屬鹽之溶解度與結晶性質之整理。

表1 二價金屬鹽之溶解度與結晶性質

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1
生成物	乳酸葡萄糖酸鈣	乳酸硫酸鈣	硫酸葡萄糖酸鈣	二水硫酸鈣
溶解度 (g/ 100 ml)	35.7 ~ 41.0	4.6 ~ 5.0	30.1 ~ 31.7	0.2
結晶性質	非晶性	非晶性	非晶性	結晶性

《非晶性二價金屬鹽溶液對卜特蘭水泥硬化時間之影響》

10 實施例4

首先以實施例1所備製之非晶性二價金屬鹽配製成濃度20 wt%之乳酸葡萄糖酸鈣溶液，接著將此乳酸葡萄糖酸鈣溶液與卜特蘭水泥粉末以水粉比(liquid-to-powder, L/P ratio)為1:4之重量比例混合。

15 硬化時間測試

當卜特蘭水泥與水混合後即開始發生水合作用，其硬化時間測試係依據國際標準方法(ISO 1566)，以測試針頭頂端直徑1 mm (Vicat needle)，以300克之荷重垂直下壓樣品表面，測試針頭刺穿樣品之深度少於1 mm之時間，定義為

初始硬化時間(initial setting time)；而測試針頭與樣品接觸後，樣品上不再有明顯可見之壓痕之時間，定義為完全硬化時間(final setting time)。

實施例5

- 5 本實施例之製備及測試方法與實施例4相同，除了使用4 wt%之實施例2所備製之乳酸硫酸鈣溶液取代20 wt%之乳酸葡萄糖酸鈣溶液。

實施例6

- 10 本實施例之製備及測試方法與實施例4相同，除了使用20 wt%之實施例3所備製之硫酸葡萄糖酸鈣溶液取代20 wt%之乳酸葡萄糖酸鈣溶液。

比較例2

本比較例之製備及測試方法與實施例4相同，除了使用去離子水取代20 wt%之乳酸葡萄糖酸鈣溶液。

15 比較例3

本比較例之製備及測試方法與實施例4相同，除了使用10 wt%氯化鈣水溶液取代20 wt%之乳酸葡萄糖酸鈣溶液。

下表2為上述實施例4~6及比較例2~3之卜特蘭水泥硬化時間之整理。

- 20 表2 非晶性二價金屬鹽對卜特蘭水泥硬化時間之影響

	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 2	比較例 3
生成物	乳酸葡萄糖酸鈣	乳酸硫酸鈣	硫酸葡萄糖酸鈣	去離子水	氯化鈣
濃度(wt%)	20	4	20	--	10
初始固化時間(分鐘)	15	140	10	145	35

《牙齒窩洞填補材料》

實施例 7

5 取 2.0 克之 β -三鈣磷酸鹽 (β -tricalcium phosphate, β -TCP), 及 7.5 克之卜特蘭水泥粉末置於 50 ml 體積之球磨罐以球磨機研磨 10 分鐘, 接著將實施例 1 所備製之非晶性二價金屬鹽配製成濃度 23.1 wt% 之乳酸葡萄糖酸鈣溶液, 然後與卜特蘭水泥粉末以水粉比 1:4 之重量比例混合, 依實施例 10 4 之硬化時間測試步驟, 評估其初始硬化時間。

操作性評估

 以三位牙科臨床醫師及六位牙醫系學生的實際手動調拌, 比較拌混根管封填材料之操作性, 以極佳、佳、差、極差四種等級評定。

15 實施例 8

 本實施例之製備及測試方法與實施例 7 相同, 除了使用 2.0 克之非晶性鈣磷酸 (ACP, amorphous calcium phosphate) 取代 2.0 克之 β -三鈣磷酸鹽。

實施例 9

本實施例之製備及測試方法與實施例 7 相同，除了使用 0.5 克二水硫酸鈣(CaSO₄)取代 2.0 克之β-三鈣磷酸鹽。

下表 3 為上述實施例 7~9 牙齒窩洞填補材料其硬化時間之整理。

表 3 牙齒窩洞填補材料之硬化時間

	實施例 7	實施例 8	實施例 9
卜特蘭水泥 (g)	7.5	7.5	8.0
β-三鈣磷酸鹽(g)	2.0	--	--
非晶性鈣磷酸 (g)	--	2.0	--
石膏	0.5	0.5	20
初始硬化時間 (min)	20	17	30~35
完全硬化時間 (min)	35	40	> 60
操作性	極佳	佳	差(粉狀)

〈根管封填材料〉

實施例 10

取 2.0 克之氧化鉍(bismuth oxide)，0.5 克之二水硫酸鈣(CaSO₄)及 7.5 克之卜特蘭水泥粉末置於 50 ml 體積之球磨罐以球磨機研磨 10 分鐘。接著，將實施例 1 所備製之非晶性二價金屬鹽配製成濃度 4.8 wt% 之乳酸葡萄糖酸鈣溶液，再與卜特蘭水泥粉末以水粉比 1:4 之重量比例混合，依實施例 4 之硬化時間測試步驟，評估初始硬化時間。測試結果顯示，本實施例之根管封填材料其初始硬化時間為 120 分鐘。

實施例 11

本實施例之製備及測試方法與實施例7相同，除了使用9.1 wt%乳酸葡萄糖酸鈣溶液取代4.8 wt%乳酸葡萄糖酸鈣溶液。而初始硬化時間為120分鐘。

實施例12

5 本實施例之製備及測試方法與實施例7相同，除了使用13.0 wt%乳酸葡萄糖酸鈣溶液取代4.8 wt%乳酸葡萄糖酸鈣溶液。而初始硬化時間為120分鐘。

實施例13

10 本實施例之製備及測試方法與實施例7相同，除了使用16.7 wt%乳酸葡萄糖酸鈣溶液取代4.8 wt%乳酸葡萄糖酸鈣溶液。而初始硬化時間為90分鐘。

實施例14

15 本實施例之製備及測試方法與實施例7相同，除了使用20.0 wt%乳酸葡萄糖酸鈣溶液取代4.8 wt%乳酸葡萄糖酸鈣溶液。而初始硬化時間為90分鐘。

實施例15

本實施例之製備及測試方法與實施例7相同，除了使用23.1 wt%乳酸葡萄糖酸鈣溶液取代4.8 wt%乳酸葡萄糖酸鈣溶液。而初始硬化時間為30分鐘。

20 關於乳酸葡萄糖酸鈣溶液濃度與初始硬化時間之關係，如圖2所示。

實施例16

取2.0克之氧化鉍(bismuth oxide)，0.5克之二水硫酸鈣(CaSO₄)及7.5克之卜特蘭水泥粉末置於50 ml體積之球磨罐以球磨機研磨10分鐘。接著，將實施例1所備製之非晶性二價金屬鹽配製成濃度23.1 wt%之乳酸葡萄糖酸鈣溶液，再與卜特蘭水泥粉末以水粉比1:2之重量比例混合，依實施例4之硬化時間測試步驟，評估初始硬化時間及完全硬化時間。

實施例17

本實施例之製備及測試方法與實施例16相同，除了乳酸葡萄糖酸鈣溶液與卜特蘭水泥粉末之水粉比為1:3。

實施例18

本實施例之製備及測試方法與實施例16相同，除了乳酸葡萄糖酸鈣溶液與卜特蘭水泥粉末之水粉比為1:4。

實施例19

本實施例之製備及測試方法與實施例16相同，除了乳酸葡萄糖酸鈣溶液與卜特蘭水泥粉末之水粉比為1:4.5。

實施例20

本實施例之製備及測試方法與實施例16相同，除了乳酸葡萄糖酸鈣溶液與卜特蘭水泥粉末之水粉比為1:5。

下表4為上述實施例16~20之牙齒根管封填材料其水粉比對於硬化時間之整理。

表4 水粉比對牙齒根管封填材料硬化時間之影響

	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20
水粉比	1:2	1:3	1:4	1:4.5	1:5
初始硬化時間 (分鐘)	425	40	25	20	無法操作
完全硬化時間 (分鐘)	1,045	430	75	60	無法操作

比較例 4

5 本比較例之製備及測試方法與實施例 16 相同，除了使用去離子水取代乳酸葡萄糖酸鈣溶液。

比較例 5

本比較例之製備及測試方法與實施例 17 相同，除了使用去離子水取代乳酸葡萄糖酸鈣溶液。

比較例 6

10 本比較例之製備及測試方法與實施例 18 相同，除了使用去離子水取代乳酸葡萄糖酸鈣溶液。

比較例 7

本比較例之製備及測試方法與實施例 19 相同，除了使用去離子水取代乳酸葡萄糖酸鈣溶液。

15 比較例 8

本比較例之製備及測試方法與實施例 20 相同，除了使用去離子水取代乳酸葡萄糖酸鈣溶液。

下表 5 為上述比較例 4~8 之牙齒根管封填材料其水粉比對於硬化時間之整理。

	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
水粉比	1:2	1:3	1:4	1:4.5	1:5
初始硬化時間(分鐘)	540	225	145	無法操作	無法操作
完全硬化時間(分鐘)	1,385	825	215	無法操作	無法操作

實施例 21

取 2.0 克之氧化鋇，0.5 克之二水硫酸鈣(CaSO₄)及 7.5 克之卜特蘭水泥粉末置於 50 ml 體積之球磨罐以球磨機研磨 10 分鐘。接著，將實施例 1 所備製之非晶性二價金屬鹽配製成濃度 23.1 wt% 之乳酸葡萄糖酸鈣溶液，再與卜特蘭水泥粉末以水粉比 1:4 之重量比例混合。依實施例 4 之硬化時間測試步驟，評估初始硬化時間，並依照實施例 7 所述之操作性評估方法，進行操作性評估。而測試結果顯示，其初始硬化時間為 15 分鐘，完全硬化時間為 30 分鐘，而操作性極佳。

比較例 9

本比較例之製備及測試方法與實施例 21 相同，除了使用去離子水取代乳酸葡萄糖酸鈣溶液。而測試結果顯示，其初始硬化時間為 150 分鐘，完全硬化時間為 220 分鐘，而操作性極差。

比較例 10

本比較例之製備及測試方法與實施例 21 相同，除了使用 10wt% 之 CaCl₂ 水溶液取代乳酸葡萄糖酸鈣溶液。而測試結果顯示，其初始硬化時間為 30 分鐘，完全硬化時間為 60 分鐘，而操作性差。

實施例22

取市售白色MTA商品(WMTA, ProRoot®, Dentsply Co.)，將實施例1所備製之非晶性二價金屬鹽配製成濃度23.1 wt%之乳酸葡萄糖酸鈣溶液，以水粉比1:4之重量比例混合。依實施例4之硬化時間測試步驟，評估初始硬化時間，並依照實施例7所述之操作性評估方法，進行操作性評估。而測試結果顯示，其初始硬化時間為10分鐘，完全硬化時間為20分鐘，而操作性極佳。

比較例11

本比較例之製備及測試方法與實施例22相同，除了使用去離子水取代乳酸葡萄糖酸鈣溶液。而測試結果顯示，其初始硬化時間為150分鐘，完全硬化時間為200分鐘，而操作性極差。

比較例12

本比較例之製備及測試方法與實施例21相同，除了使用10wt%之CaCl₂水溶液取代乳酸葡萄糖酸鈣溶液。而測試結果顯示，其初始硬化時間為20分鐘，完全硬化時間為45分鐘，而操作性差。

下表6為上述實施例21~22及比較例9~12之牙齒根管封填材料其粉狀組成物及二價金屬鹽類對於硬化時間及操作性之整理。

表6 不同二價金屬鹽類溶液對封填材料硬化時間與操作性之影響

	實施例 21	比較例 9	比較例 10	實施例 22	比較例 11	比較例 12
粉狀組成物	2.0g 氧化鋇 0.5gCaSO ₄ 7.5g 卜特蘭水泥			白色 MTA 商品		
二價金屬鹽溶液	23.1 wt% CLG _(aq)	水	10wt% CaCl _{2(aq)}	23.1 wt% CLG _(aq)	水	10wt% CaCl _{2 (aq)}
初始硬化時間 (分鐘)	15	150	30	10	150	20
完全硬化時間 (分鐘)	30	220	60	20	200	45
操作性	極佳	極差 (粉狀)	差	極佳	極差 (粉狀)	差

實施例 23

為評估新顯影劑之鹼式碳酸鋇取代氧化鋇後，對x光射線不透過性(radiopacity)及產品色澤之影響，將根管封填材料粉末(卜特蘭水泥/氧化鋇/二水硫酸鈣= 7.5/2.0/0.5)及水，依水粉比1:4之重量比例混合後，製成直徑10 mm，厚度1 mm之圓形試片，然後進行x光射線不透過性及整體樣品之白度測試。

x光射線不透過性測試

依據ISO 6876:2001測試規範，採用牙科X-ray 數位相機，設定50 Kvp, 10 mA, 18 pulses/s, 距離33.5 cm的放射線不透性(radiopacity)，依各組配方混合後製成直徑10 mm厚度，1 mm之樣品圓形試片，並以厚度從2到16 mm之鋁材階梯狀楔子(aluminum step wedge)為標準件，分別將樣品與標

準件，以數位x-ray機，取得數位影像，經比對樣品影像之灰階相當於多少mm鋁材厚度之射線不透過性(radiopacity)，做為比較之基準。

白度(whiteness)測試

- 5 將粉末均勻混合/硬化後，製成直徑10 mm 厚度 1 mm 之樣品，將分光測色儀經校正後，依據國際照明委員會CIE L^* 、 a^* 、 b^* 之色彩判定系統，將色彩數據化， L^* 代表明度，值為100時表示白色或透明無色， a^* 與 b^* 表示，+ a 表示紅色、- a 表示綠色，+ b 表示黃色、- b 表示藍色，紀錄樣品測量5次之平均值。
- 10

實施例24

本實施例之製備及測試方法與實施例23相同，除了使用鹼式碳酸鋇取代氧化鋇。

x光射線不透過性及白度之測試結果

- 15 實驗結果顯示含鹼式碳酸鋇(實施例24)及氧化鋇(實施例23)之根管封填材料，其x光射線不透過性分別為6與7 mm 之鋁片厚度(均大於ISO 6876:2001測試規範要求，需大於2 mm之鋁片厚度)。而在色澤方面，含鹼式碳酸鋇根管封填材料(實施例24)之 L 值與- a 值分別為97.33及-1.23，相較於含
- 20 氧化鋇根管封填材料(實施例23)之 L 值與- a 值分別為94.04及-5.75。因此，含鹼式碳酸鋇之根管封填材料較含氧化鋇者在顏色上較白，而且綠色呈度較淡，有助於減少材料色澤對修復牙齒之影響。

下表7為上述實施例23~24之牙齒根管封填材料其顯影劑對於x光射線不透過性及產品色澤影響之整理。

表7 不同顯影劑在根管封填材料中之影響

	實施例 23	實施例 24
波特蘭水泥 (g)	7.5	7.5
氧化鋇 (g)	2.0	
鹼式碳酸鋇 (g)		2.0
二水硫酸鈣(g)	0.5	0.5
放射線不透性 (mm Al)	7	6
L	94.04	97.33
CIE Lab		
a	-5.75	-1.23
b	14.87	3.31

L: 白度; -a: 綠色; b: 黃色

《測試結果》

圖1係不同二價金屬鹽之XRD結晶性評估，結果顯示，對於二價金屬離子，使用各自獨立為且相異之有機酸根離子或無機酸根離子所形成之金屬鹽具非晶性。如圖2所示，此為乳酸葡萄糖酸鈣水溶液濃度與初始硬化時間之關係圖。未使用乳酸葡萄糖酸鈣水溶液時，初始硬化時間約為135分鐘，隨著乳酸葡萄糖酸鈣水溶液之濃度之增加，可縮短根管封填材料之初始硬化之時間。

為更加清楚明瞭本發明之非晶性二價金屬鹽類之特性與在牙科領域之應用，表1為二價金屬鹽之溶解度與結晶性之關係，當二價金屬離子，與各自獨立為且相異之有機酸根離子或無機酸根離子結合後所形成之金屬鹽具非晶性及

高溶解度。表2為不同非晶性二價金屬鹽對卜特蘭水泥硬化時間之影響，使用非晶性二價金屬鹽水溶液有助於加速硬化時間。

表3為不同牙齒窩洞填補材料之硬化時間，顯示添加有骨填補材之卜特蘭水泥亦具有快速硬化之特性。

表4與表5分別為以(1)乳酸葡萄糖酸鈣水溶液及(2)去離子水為液體，在不同水粉比對牙齒根管封填材料硬化時間之影響，數據顯示乳酸葡萄糖酸鈣水溶液在水粉比1:2 ~ 1:4.5之硬化時間均短於使用去離子水進行與粉末之拌混。

表6為不同溶液對封填材料硬化時間與操作性之影響，數據顯示乳酸葡萄糖酸鈣水溶液在水粉比1:4時對根管封填材料之硬化時間與操作性均優於使用去離子水或氯化鈣水溶液。表7為不同顯影劑對根管封填材料硬化後之顯影效果及顏色之影響，數據顯示鹼式碳酸鋇或氧化鋇之根管封填材料在x光射線不透過性均符合ISO 6876:2001測試規範，而含鹼式碳酸鋇之根管封填材料較含氧化鋇者在顏色上較白，且較淡之綠色，有助於減少材料色澤對修復牙齒之影響。

綜上所述，由於非晶性二價金屬鹽具有極佳的溶解度，可提供鈣離子而有助於加速硬化反應，且當乳酸葡萄糖酸鈣飽和析出後，具備增稠效果，而有助於改善臨床操作便利性。同時，鹼式碳酸鋇顏色較一般常用之氧化鋇顏色淺，故對於牙齒的色澤影響較小，可使修補過後的牙齒不會因顯影劑而呈現顏色較深的問題。

上述實施例僅係為方便說明而舉例，本發明所主張之權利範圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限於上述實施例。

【圖式簡單說明】

5 圖1係本發明實施例1~3及比較例1之二價金屬鹽類之x光繞射圖。

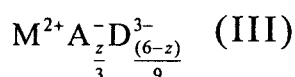
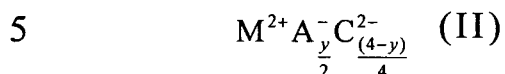
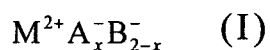
圖2係本發明之乳酸葡萄糖酸鈣水溶液濃度與初始時間之關係圖。

10 【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種新型改善卜特蘭水泥操作性之非晶性二價金屬鹽類，其結構式如(I)、(II)、或(III)所示：



其中， M^{2+} 為二價金屬離子， A^- 、 B^- 、 C^{2-} 、 D^{3-} 係各自獨立為且相異之 $C_1 \sim C_{15}$ 有機酸根離子或無機酸根離子， x 係介於0至2， y 係介於0至4，且 z 係介於0至6。

2. 如申請專利範圍第1項所述之非晶性二價金屬鹽類，其中卜特蘭水泥係第一型卜特蘭水泥。

3. 如申請專利範圍第1項所述之非晶性二價金屬鹽類，其中 M^{2+} 係選自鉍離子、鎂離子、鈣離子、鋇離子、及鋇離子所組成之群組。

4. 如申請專利範圍第1項所述之非晶性二價金屬鹽類，其中 M^{2+} 係為鈣離子。

5. 如申請專利範圍第1項所述之非晶性二價金屬鹽類，其中該有機酸根離子係選自如葡萄糖酸根、乳酸根、丙酮酸根、乙醇酸根、氯乙酸根、二氯乙酸根、三氯乙酸根、氰乙酸根、酒石酸根、琥珀酸根、戊二酸根、順丁烯二酸根、反丁烯二酸根、丙二酸根、檸檬酸根、鄰苯二甲酸根、間苯二甲酸根、對苯二甲酸根、檸檬酸根、丙三甲酸根、苯三甲酸根、及1,3,5-戊烷三羧酸根所組成之群組。

6. 如申請專利範圍第1項所述之非晶性二價金屬鹽類，其中該無機酸根離子係選自如硝酸根、硫酸根、氯離子、及磷酸根所組成之群組。

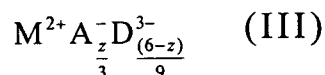
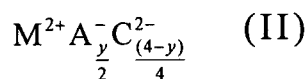
7. 如申請專利範圍第1項所述之非晶性二價金屬鹽類，其中A⁻為乳酸根，B⁻為葡萄糖酸根，且C⁻²為硫酸根。

8. 如申請專利範圍第1項所述之非晶性二價金屬鹽類，係為乳酸葡萄糖酸鈣(calcium lactate gluconate, CLG)、乳酸硫酸鈣(calcium lactate sulfate, CLS)、硫酸葡萄糖酸鈣(calcium sulfate gluconate, CSG)。

9. 一種牙齒窩洞填補材料，包括：

一粉狀組成物，其包括一卜特蘭水泥、及一磷酸鈣骨替代材；

一非晶性二價金屬鹽溶液，其中該非晶性二價金屬鹽係如下式(I)、(II)、或(III)所示：



其中，M²⁺為二價金屬離子，A⁻、B⁻、C⁻²、D⁻³係各自獨立為且相異之C₁~C₁₅有機酸根離子或無機酸根離子，x係介於0至2，y係介於0至4，且z係介於0至6；而磷酸鈣骨替代材係為β-磷酸三鈣或非晶性磷酸鈣。

10. 如申請專利範圍第9項所述之牙齒窩洞填補材料，其中該卜特蘭水泥係第一型卜特蘭水泥。

11. 如申請專利範圍第9項所述之牙齒窩洞填補材料，其中 M^{2+} 係選自如鉍離子、鎂離子、鈣離子、鋇離子、及鋇離子所組成之群組。

5 12. 如申請專利範圍第9項所述之牙齒窩洞填補材料，其中該無機酸根離子係選自如硝酸根、硫酸根、氯離子、及磷酸根所組成之群組。

10 13. 如申請專利範圍第9項所述之牙齒窩洞填補材料，其中該有機酸根離子係選自由葡萄糖酸根、乳酸根、丙酮酸根、乙醇酸根、氯乙酸根、二氯乙酸根、三氯乙酸根、氯乙酸根、酒石酸根、琥珀酸根、戊二酸根、順丁烯二酸根、反丁烯二酸根、丙二酸根、檸檬酸根、鄰苯二甲酸根、間苯二甲酸根、對苯二甲酸根、檸檬酸根、丙三甲酸根、苯三甲酸根、及1,3,5-戊烷三羧酸根所組成之群組。

15 14. 如申請專利範圍第9項所述之牙齒窩洞填補材料，其中 A^- 為乳酸根， B^- 為葡萄糖酸根，且 C^{-2} 為硫酸根。

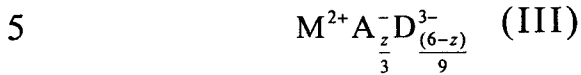
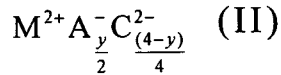
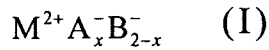
15 15. 如申請專利範圍第9項所述之牙齒窩洞填補材料，其中該非晶性二價金屬鹽類係為乳酸葡萄糖酸鈣、乳酸硫酸鈣、硫酸葡萄糖酸鈣。

20 16. 如申請專利範圍第9項所述之根管封填材料，其中非晶性二價金屬鹽水溶液之濃度係在5至30重量百分比範圍內，且該非晶性二價金屬鹽溶液與該粉狀組成物之比例為係介於1:2至1:5。

17. 一種根管封填材料，包括：

一粉狀組成物，其包括一卜特蘭水泥、及一顯影劑；

一非晶性二價金屬鹽溶液，其中該非晶性二價金屬鹽係如下式(I)、(II)、或(III)所示：



其中， M^{2+} 為二價金屬離子， A^- 、 B^- 、 C^{2-} 、 D^{3-} 係各自獨立為且相異之 $C_1 \sim C_{15}$ 有機酸根離子或無機酸根離子， x 係介於0至2， y 係介於0至4，且 z 係介於0至6；而顯影劑係為鹼式碳酸鈹或氧化鈹。

10 18. 如申請專利範圍第17項所述之根管封填材料，其中該卜特蘭水泥係第一型卜特蘭水泥。

19. 如申請專利範圍第17項所述之根管封填材料，其中 M^{2+} 係選自如鈹離子、鎂離子、鈣離子、鋇離子、及鋇離子所組成之群組。

15 20. 如申請專利範圍第17項所述之根管封填材料，其中該無機酸根離子係選自如硝酸根、硫酸根、氯離子、及磷酸根所組成之群組。

20 21. 如申請專利範圍第17項所述之根管封填材料，其中該有機酸根離子係選自由葡萄糖酸根、乳酸根、丙酮酸根、乙醇酸根、氯乙酸根、二氯乙酸根、三氯乙酸根、氟乙酸根、酒石酸根、琥珀酸根、戊二酸根、順丁烯二酸根、反丁烯二酸根、丙二酸根、檸檬酸根、鄰苯二甲酸根、間苯二甲酸根、對苯二甲酸根、檸檬酸根、丙三甲酸根、苯三甲酸根、及1,3,5-戊烷三羧酸根所組成之群組。

22. 如申請專利範圍第17項所述之根管封填材料，其中 A^- 為乳酸根， B^- 為葡萄糖酸根，且 C^{-2} 為硫酸根。

23. 如申請專利範圍第17項所述之根管封填材料，其中該非晶性二價金屬鹽類係為乳酸葡萄糖酸鈣、乳酸硫酸鈣、硫酸葡萄糖酸鈣。

24. 如申請專利範圍第17項所述之根管封填材料，其中該非晶性二價金屬鹽水溶液之濃度係在2至30重量百分比範圍內，且該非晶性二價金屬鹽溶液與該粉狀組成物之比例為係介於1:2至1:5。

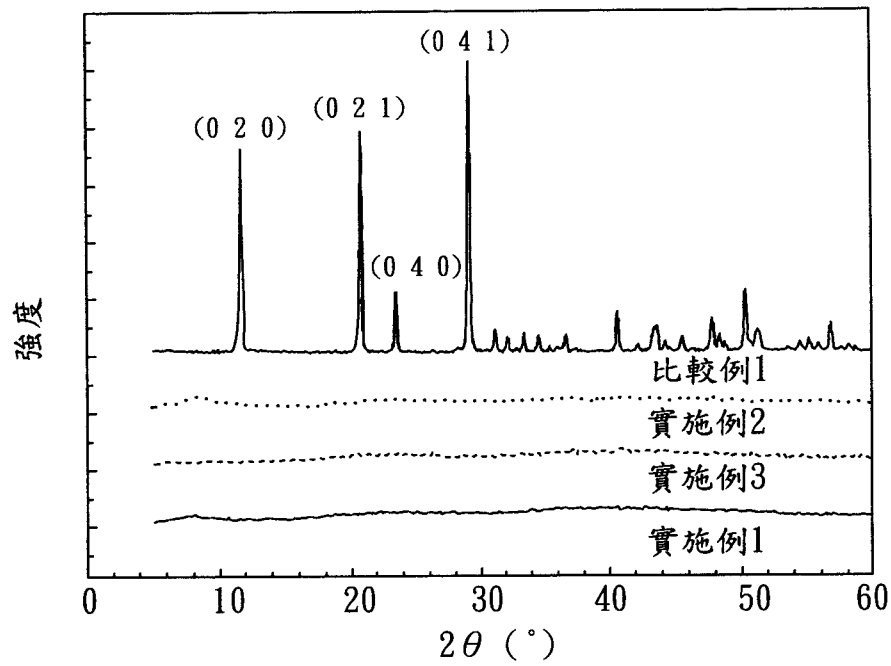


圖1

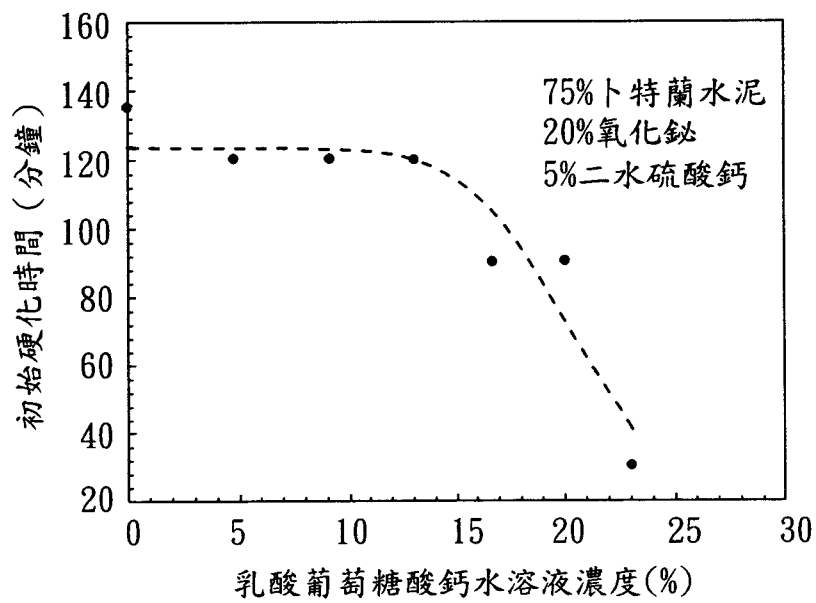


圖2