



一般社団法人
日本接着歯学会
設立35周年記念誌

一般社団法人日本接着歯学会
Japan Society for Adhesive Dentistry
<http://www.adhesive-dent.com/>

はじめに

一般社団法人日本接着歯学会理事長

矢谷博文

日本接着歯学会は、1983年に日本接着歯学研究会として発足し、1987年に日本接着歯学会（Japan Society for Adhesive Dentistry）に改組され、2016年の一般社団法人化を経て、2018年にめでたく学会設立35周年を迎えることとなりました。これもひとえに会員の皆様から頂戴して参りました格別なるご支援ならびにご指導の賜と深く感謝申し上げます。

接着歯学分野での学会設立は日本接着歯学会が世界初でした。これは、接着歯学が世界に先駆けて日本が開拓してきた分野であることの証左であります。爾来本学会が長年にわたり産学臨と協働して世界の接着歯学をリードしてきたことに異論の余地はありません。今や歯科接着技術は歯科のあらゆる治療分野に根を下ろし、Minimal Intervention Dentistryへの貢献ならびに修復装置や補綴装置の長寿命化の実現を通して歯科治療の質の向上にきわめて大きい役割を果たすようになりました。

歯科接着技術の発展の歴史を振り返ってみますと、接着性モノマーを始めとした接着システムの開発、歯科接着性レジンの製品化、サンドブラストを始めとする被着面処理法の開発、セルフエッチングプライマーの開発等、歯科接着技術開発において日本人研究者が果たした役割はきわめて大きいものがあります。しかしながら、それらの初期の偉大な研究成果が産まれてからすでに20～30年が経過し、残念なことに技術開発の経緯をよく理解している歯科医師ならびに研究者が年々少なくなっていることも事実であります。歯科用接着性材料を構成している成分がなぜ使用されているのか、接着がそれらの構成成分によりどのように達成されるのか、あるいはなぜメーカーが指示する使用手順を守らないといけないのかといった歯科接着技術の本質をまったく理解しないまま、ただ使用説明書に書かれた手順通りに接着材料を使用しているだけという歯科医師が年々増えていることに危機感を覚えているのは私だけではないと感じています。

そのような背景をよそに、近年接着ブリッジ、CAD/CAM レジン冠、ファイバーポストを用いたレジン支台築造と歯科接着技術が前提となった診療技術が次々と保険導入されてきており、これまでも増して歯科接着技術の正しい伝導と普及を図るべき時が待たなしで到来しているものと考えます。

このような時期に日本接着歯学会理事長を拝命し、在任中に学会設立35周年という慶事を迎えるという僥倖を得た者として、ぜひ学会設立35周年記念誌を編纂しようと思い立ち、理事ならびに会員の皆様の賛意を得て本記念誌の編纂事業を行わせていただきました。記念誌編纂のテーマは、「温故知新」であります。大学、企業を問わず、接着歯学の黎明期から現在に至るまで接着歯学研究や接着関連製品の開発に携わり、その進歩をささえていただいた方々に、オリジナリティあふれる技術や製品の開発・改良を行った当時の時代背景はどうであったか、どのような経緯で着想に至ったか、どのような苦労を重ねられたか、どのようにして困難を乗り越えられたかなどについて自由にご執筆頂きました。結果、そのねらいどおりに、後世まで記録に残しておくべき情報を、研究者と臨床家あるいはアカデミアと産業界の間で双方向に伝える「science transfer」の書をここに完成させることができました。執筆を快くお引き受けいただき、ご寄稿をいただいた皆様様に、改めて深謝いたします。また、本記念誌の編纂にご尽力いただいた日本接着歯学会設立35周年記念誌編纂委員会の委員の方々にも厚くお礼申し上げます。

本記念誌が、新しい研究アイデアや臨床技術を生み出す活力となることを、また歯科医療のさらなる進歩発展ならびに国民の健康と福祉の向上に役立つことを期待して巻頭の言葉とします。

一般社団法人日本接着歯学会 学会設立 35 周年記念誌

目次

はじめに 矢谷博文

【製品編】

第1章 接着性モノマーの開発

- Phenyl-P の開発
山内淳一…………… 1
- 4-META の開発
中林宣男…………… 3
- 接着性モノマー MDP の開発
小村育男…………… 5
- 松風社が誇る歴史的接着モノマー “4-AET”
信野和也…………… 7

第2章 歯冠補綴・保存修復用接着性レジンの開発

- 1 装着用接着性レジン
 - 1) MMA 系接着性レジン
スーパーボンド® C&B の開発
抜井康浩…………… 9
 - 2) コンポジット系接着性レジン
パナビア EX の開発
小村育男…………… 11
 - 3) セルフアドヒーシブルレジン
クリアフィル SA ルーティングの開発
篠田洋紀…………… 13
 - 4) レジン添加型ガラスアイオノマーセメント
ガラスアイオノマー系レジンセメントの開発
田中宏治…………… 15
- 2 支台築造用レジンシステム
クリアフィルコアの開発
山内淳一…………… 17

第3章 充填用コンポジットレジンの開発

- 1 直接修復用コンポジットレジン開発の歴史
わが社のコンポジットレジン開発の歴史
石野博重…………… 19
- わが社の充填用コンポジットレジン開発の歴史
平野恭佑…………… 21
- 松風社コンポジットレジン開発の歴史と技術革新
中塚稔之…………… 23
- わが社のコンポジットレジン開発の歴史
秋積宏伸…………… 25
- わが社のコンポジットレジン開発
土川益司…………… 27
- 2 レジン修復システムの進歩・変遷
 - 1) Etch & Rinse システム
樹脂含浸層の形成によるエナメル・象牙質接着
中林宣男…………… 29

2) Self-etching システム

- クリアフィルライナーボンドIIの開発
山内淳一…………… 31
- コンタクトキュア技術の開発
福留啓志…………… 33

第4章 有床義歯用接着性レジン開発

- 1 金属床用接着性レジン
金属床用接着性レジン開発
安田 登…………… 35
- 2 リライン用レジン
義歯床用裏装材の開発
小栗 真…………… 37

第5章 矯正用ダイレクトボンディングシステム開発

- 矯正用ブラケットのダイレクトボンディングシステム
開発秘話
三浦不二夫…………… 39

【被着面処理編】

第1章 歯質に対する被着面処理

- 1 エナメル質に対する被着面処理
エナメル質リン酸エッチングあれこれ
鈴木一臣…………… 41
- 2 象牙質に対する被着面処理
 - 1) トータルエッチング法
リン酸エッチングの導入とトータルエッチング法への
発展と展開
細田裕康…………… 43
 - 2) プライマー処理
歯質接着における HEMA 水溶液の振舞
鈴木一臣…………… 45
 - 接着性モノマーによる象牙質接着メカニズムの解明
吉田靖弘…………… 47
 - 抗菌性モノマー配合プライマーの開発
今里 聡…………… 49
 - 樹脂含浸層の劣化
橋本正則…………… 51
- 3) 次亜塩素酸処理
次亜塩素酸処理法の開発
柏田聰明…………… 53

第2章 金属に対する被着面処理

- 1 機械的結合法
サンドブラスト処理
山下 敦…………… 55
- レジン前装冠のマイクロビーズ
熱田 充…………… 57

メタルフレームから突出しない前装レジン維持装置の 開発 - ピッチングコロージョンの応用 - 田中卓男	59	オーバーキャストリング 清水博史	97
2 化学的結合法		2 直接法	
スズ電析法		直接法接着ブリッジの臨床 田中卓男	99
山下 敦	61	直接法接着ブリッジの臨床試用 田上順次	101
貴金属合金と強固な接着を実現するための合金表面改 質法		第6章 接着性レジンによる直接覆髄	
大野弘機	63	接着性レジンの生体適合性と石灰化促進機能を有する レジン系歯髄直接覆髄材の開発 加藤喜郎	103
MPMA および VBATDT の開発 門磨義則	65	第7章 歯根破折に対する接着性レジンの応用	
MDTP の開発と応用 有田明史	67	垂直性歯根破折歯の接着治療 眞坂信夫	105
貴金属接着性モノマー「MTU-6」の開発 木村幹雄	69	【接着試験法編】	
第3章 セラミックスに対する被着面処理		第1章 剪断接着試験	
セラミックス接着用プライマー誕生秘話 中村光夫	71	歯質接着試験法の国際標準化について 桃井保子	107
【臨床技法編】		第2章 マイクロテンサイル接着試験	
第1章 サンドイッチテクニック		The Microtensile Bond Test 佐野英彦	109
サンドイッチテクニック -そして MI へ- 日野浦 光	73	第3章 接着耐久性試験	
第2章 レジンコーティング法		接着耐久性試験について 宮崎真至	111
Sealed Restoration の概念と臨床応用の可能性 吉山昌宏	75	著者略歴	113
レジンコーティング法の開発 田上順次	77		
第3章 インレー・アンレーの接着			
ハイブリッドセラミックスの開発 岡田浩一	79		
ハイブリッドセラミックスの臨床 高橋英登	81		
コンポジットレジンインレーの臨床応用 井上 清	83		
第4章 支台築造			
根築1回法の提案 眞坂信夫	85		
レジン支台築造法への取り組み 福島俊士	87		
第5章 接着ブリッジ			
1 間接法			
接着ブリッジの誕生 山下 敦	89		
接着ブリッジの進歩改良 -その40年の歴史- 田中卓男	91		
接着嵌合ピンブリッジ 眞坂信夫	93		
ファイバー補強接着ブリッジ 新谷明喜	95		

Phenyl-P の開発

(元) クラレメディカル(株) ※

山内淳一

(*現 クラレノリタケデンタル(株))



接着性モノマーPhenyl-Pを開発する源になったのは、1974年に当時勤務していた(株)クラレから東京医科歯科大学・医用器材研究所増原英一教授のもとに社内留学したことから始まる。クラレでは1973年に米国から薬液によるむし歯の無痛治療システム「GK101システム」の技術導入を決定した。本システムはむし歯の軟化部分に薬液を噴射させ、専用のスクラッチャーで除去するので無痛治療が可能にはなるが、さらに窩洞の保持形態や予防拡大を必要とせず、軟化象牙質除去後の歯質に接着性を有する充填材の開発が必須になった。そこで増原教授の指導を直接仰ぎ、接着性レジン開発の探索を開始することになった。

まず、工業用接着材が歯科接着技術にどの程度使えるものかの検討から着手した。湿潤下で良く接着するといわれていたシアノアクリレート接着材やエポキシ接着材(セメダイン水中エポキシ他)の接着評価を行った。ステンレス板に対し、ドライ条件では良く接着したが、水中浸漬により徐々に接着強さが低下し、1か月後には接着強さがゼロになり、歯科用接着材として用いられるレベルではなかった。そこで独自の接着技術開発を目指すことになった。

増原教室では、既に10年前頃から歯質との接着性を高めるために接着性モノマー(論文によると、当時はモノマーリガンドといていたようである)の接着評価を行っていたので、接着性モノマーの重要性は認識していた。海外では古くSevriton (Amalgamated Dental) にグリセリン酸モノマーが用いられ、教室の報告ではモノマーリガンドとして歯質のカルシウムとキレート化を期待できるモノマーを設計することが

考えられていたので、筆者はカルボン酸系モノマーよりリン酸系モノマーの方がカルシウムとのキレート能力が高く、接着性モノマーとして好ましいと考えた。また、歯科用接着材では接着耐水性が重要なので接着性モノマーとして親水性と疎水性のバランスが重要と考えた。そこで親水性のリン酸基に疎水性のフェニル基を付与したPhenyl-Pを設計して合成を行った¹⁾(図1)。

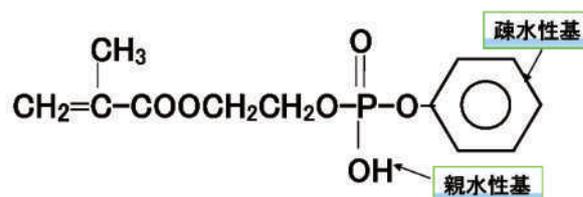


図1 Phenyl-P のモノマー構造

まず増原先生開発のMMA/PMMA/TBB-Oレジンにて象牙棒を用いて水中浸漬1日後の接着評価を行った¹⁾(表1)(当時、増原教室では象牙質の代わりに象牙棒を用いていた)。

表1 Phenyl-P 配合による接着効果

試料	接着強さ (MPa)
未処理	4.1
HEMA (100%)	6.0
HEMA/Phenyl-P (90/10wt%)	13.0

その結果、未処理では4.1 MPaに対し、Phenyl-P 10wt%添加プライマーでは13.0 MPaと著しく接着性の向上することがわかった。また、教室にSevritonの製品があったので、Phenyl-Pを液材に添加して接着効果を調べた。未添加では2.9 MPaの接着強さに対し、液材にPhenyl-Pを5wt%添加すると14.1 MPaと著しく接着強さが

増強されることがわかった。これが、Phenyl-Pの使用による実用化の夢がちらっと見えた瞬間であった。

2年間の留学が終了し、研究所に戻って本格的な開発の検討を開始した。まず、重要な課題は、酸性モノマーが存在しても有効に即時重合する開始剤の開発であった。グリセロリン酸モノマーをプライマーに用いた Sevriton は p-トルエンスルフィン酸と BPO を重合開始剤に用いていたが、スルフィン酸は空气中で酸化され易く、不安定なことを知っていた。そこで安定な開始剤を模索するなか、身近なクラレ研究所先人からのスルフィン酸系のレドックス触媒による酢酸ビニルの低温重合に関する報告が参考になった。

試行錯誤の末、安定なスルフィン酸塩を用いて BPO とアミンを組み合わせた新機軸の3元系重合開始剤(芳香族スルフィン酸塩/BPO/芳香族3級アミン)が酸性の Phenyl-P を有効に即時重合することを見出すことができた。後の研究で、スルフィン酸塩3元系触媒は即時重合効果だけでなく、象牙質の接着増強効果を有することがわかった²⁾。

接着技術の基盤を確立後、ボンドのモノマー組成として Phenyl-P の配合とともに親水性と疎水性の最適バランスを図り、初期の接着強さだけでなく、接着耐水性が確保できるように設計した。コンポジットレジンは当時発売されていた Adaptic (J&J) や Concise (3M) と同等で良いと考え、研究所の分析を駆使して早期開発の方針で臨んだ。

1976年12月に開発がほぼ完了し、試作品を東京医科歯科大学総山孝雄教授に提供して臨床的観点からのご指導を仰いだ。それまで象牙質には無処理の構想であったが、総山先生から象牙質をエッチングすると接着強さが3倍以上増強される知見が得られ³⁾、エナメル質、象牙質ともにエッチングするトータルエッチング法が提案され、採用することとなった。

1978年1月に(株)モリタを通して「クリアフィルボンドシステム-F」の商品名で販売を開始する運びとなった(図2,表2)。クリアフィルボンドでは当時の米国製エナメルボンドに比べ、象牙質に10倍の接着強さを達成した(メーカー推奨の方法による)。



図2 クリアフィルボンドシステム-F

表2 歯質接着性能の比較(人歯)(MPa)

試料	象牙質	エナメル質
クリアフィルボンド	7.8	13.7
エナメルボンド(米国)	0.8	11.7

Phenyl-Pの開発によりトータルエッチングシステムが構築された訳であるが、それだけにとどまらず、Phenyl-Pはその後、クリアフィルライナーボンドIIの接着性モノマーとしてセルフエッチングシステムも切り拓き、まさに歯科接着における先駆的モノマーであったと言えよう。

文献

- 1) Yamauchi J, Nakabayashi N, Masuhara E: Adhesive agents for hard tissue containing phosphoric acid monomers. ACS polymer preprints 20; 594-595, 1979.
- 2) 山内淳一: リン酸エステル系メタクリルモノマーを含有する歯科用接着性レジンの研究. 歯材器 5; 144-154, 1986.
- 3) Fusayama T, Nakamura M, Kurosaki N, Iwaku M: Non-pressure adhesion of a new adhesive restorative resin. J Dent Res 58; 1364-1370, 1979.

4-META の開発

東京医科歯科大学名誉教授
中林宣男



1960年代から工業界で注目されはじめた機能性高分子の研究を背景に、生体親和性に優れた機能をもつレジン材料の開発に従事していた。4-META (図1) はその一連の研究経過のひとつの化合物である。論文は1978年に公開されたが、特許出願は1976年であったと記憶する。世界中の研究者が歯科分野における「接着」の困難さを痛感していたころ、1956年以降 TBB を使用して接着機能に着目してきた歯科材料の研究において、自ら立てた仮説の検証として数多くの「機能性モノマー」を分子設計して合成し、当時ひとときわ顕著な成果を挙げたのが 4-META であった。この化合物の出現によって、接着材料にはどんな機能が必要であり、異なる物質がどう接しているべきかという自らの仮説が確信に変わっていった。その転機となった論文¹⁾をレビューしながら開発当時を振り返りたい。

増原英一先生らが精力的に進めてきたトリ-n-ブチルボラン (TBB) を重合開始剤とする MMA 系の接着性即硬性レジンの研究は初報から 20 年を迎えようとしていた。そして、象牙質にはコラーゲンへのグラフト重合の可能性があり、エナメル質にはリン酸エッチングによる凹凸部への侵入性と界面からの重合開始によるアンカリング効果によって接着がなされると推論してきた。機能性高分子の考えを組み込めば、歯質の侵襲をより少なく接着性能を高められるはずとの思いから、生体材料として親和性が高いとの推測のもとでモノマーの分子構造として疎水性基と親水性基を有する種々のメタクリレートを作成した。水酸基と芳香族基を分子内にもつ HNPM は

MMA-TBB レジンに配合した矯正用接着材やう蝕予防充填材 (フィッシャーシーラント) への実用化に成功した。さらに水酸基から酸性基への転換の研究に携わっていた竹山守男氏と樋淵信郎氏がジカルボン酸基になるトリメリット酸メタクリレートの合成に成功し、これを 4-MET, その無水物を 4-META と呼んだ。

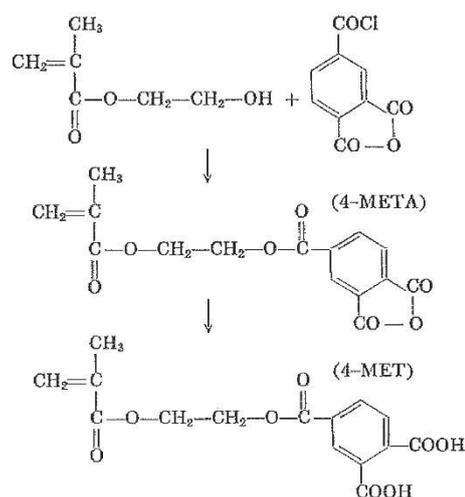


図1 4-META および 4-MET の合成

4-META を HNPM の代わりに MMA-TBB レジンに使用して手始めにウシ前歯エナメル質への接着試験を行った。当時の接着試験法は図2のような引張強度試験を採用していた。

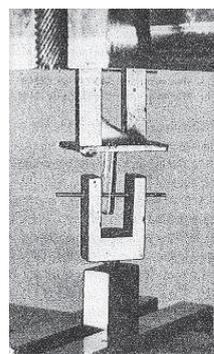


図2 引張接着試験機

平滑に削った歯面に直接塗布したときの接着強度の改善は劇的であり、37°C水中浸漬後でも高い強度を示した(表1)。4-METAの効果はTBBとは異なる重合反応で進む紫外光重合開始剤と Bis-GMA/TEGDMA(3G)レジンで再確認した。

表1 4-METAの歯面塗布の効果

	Adhesive strength
4-META coating	52. Kg/cm ²
Non-coating	3.2

Non-etched bovine enamel
Soaked in 37°C water for 1 day

5%4-METAを配合したMMA-TBB系即硬性レジンの脱灰牛歯エナメル質への接着力は強固で歯質の破壊を含むものであり、リン酸エッチングよりもマイルドなエッチングを行っても無配合のMMA-TBBレジンに比べて有意に高かった(図3)。

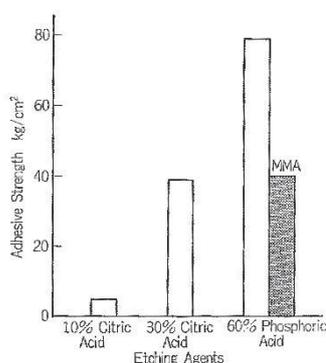


図3 エナメル質エッチングの効果

次に歯科用合金への接着性試験を手掛けた。当時から保険用合金としてニッケルクロム合金とコバルトクロム合金が多用されていたので、これらのディスクとPMMA丸棒を使用した。期待通りに熱サイクル試験後でも4-METAを配合したMMA-TBBレジンは無配合のコントロールと比較して驚異的に良く接着していた(図4)。

これら一連の4-METAの性能から予測して金属義歯床と床用メタクリルレジンの接着、クラウン・ブリッジへの応用や矯正、う蝕予防

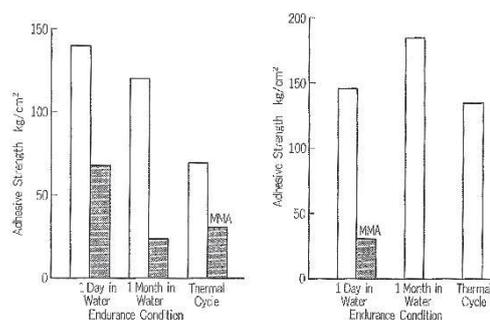


図4 ニッケルクロム合金およびコバルトクロム合金に対する接着強さ

充填、充填用ライナーなどへの応用展開の可能性を期待した。

結論として、歯質への親和性を期待して酸性基を有する4-METおよび4-METAを合成し、MMA系即硬性レジンに配合した結果、無脱灰エナメル質に対して水中耐久性に劣るが短期的に接着強度が増加した。リン酸ないしはリン酸よりも弱いエッチング剤でエナメル質表面を処理すると4-METAの配合によって長期的に安定な強い接着力が得られた。さらに歯科用合金も同様に水中耐久性が得られた、とまとめた。

この論文発表以降、4-METAと同様な考え方で様々な「機能性モノマー」が生み出され、数多くの製品が生み出されることになった。

本論文の考察には多岐に及ぶ現象が暗示されており、現在に至っても酸性基である親水ユニットと芳香族・脂肪族の疎水ユニットを同一分子内に有する「機能性モノマー」を使用する研究に多くの示唆を与えたためであろう。そんな研究の転機となった論文を発表して以来、すでに40年の月日が過ぎようとしていると思うと何とも感慨深い。

註：図表はすべて文献1より許可を得て転載
文 献

- 1) 竹山守男, 樫淵信郎, 中林宜男, 増原英一: 歯科用即硬性レジンに関する研究(第17報) 歯質および歯科用金属に接着するレジン. 歯理工誌 19: 179-185, 1978.

接着性モノマーMDPの開発

元クラレメディカル(株)
小村育男



新潟・中条工場での現場実習を終え、中央研究所に配属となったのは1975年の夏の終わりだった。着任すると直ぐに人工腎臓用透析膜の開発に携わったが、1977年春に研究所内の歯科材料開発チームへ転属となった。当時は、歯科用コンポジットレジン(クリアフィル)の事業化をめざし、ボンディング材の貯蔵安定性の改良など、未解決の技術課題に取り組んでいる時期だった。翌1978年の早期上市をにらんで、この年の秋に開催されたデンタルショーの展示品として、クリアフィルと人歯象牙質を接着した試験片に5kg程度の金属製の重りを連結したサンプルを作製し、これを透明水槽内に吊して接着強さをアピールする企画が持ち上がり、その展示品の作製を筆者が行うことになった。まず、人歯大臼歯の歯冠部を横方向に切断して象牙質を露出させ、酸処理なし(当時は、象牙質を酸処理する発想がなかった)で接着を行い、前述の重りを吊り下げると直後は耐えていたが、しばらく放置すると接着破断が起きてしまった。これは、困った事態になったと打開策をあれこれ思案し、苦肉の策として象牙質面をリン酸処理してから接着してみると破断は起きなくなり、歯質接着性をアピールすることができた。しかし、この経験から無処理象牙質に対しても高い接着力を示すボンディング材の必要性を痛感した。1978年年明けにクリアフィルボンドシステムFが発売されると、筆者は小児用の低粘度コンポジットレジンの開発担当となり、秋には技術を完成させた。

一方、この年に4-METAの牛歯エナメルおよびCo-Cr合金に対する接着性に関する論文¹⁾が発表され、歯質接着性レジンが注目され始めた時期であった。4-METAのクラレへの導入を検

討する目的で、筆者は1979年秋に東京医科歯科大学医用器材研究所に派遣(11/1~年末)されたが、クラレと研究所側との技術移転条件が折り合わず、クラレへの4-META導入は実現しなかった。そこで、4-METAに対抗しうる新規接着性モノマーの自社開発が急務となり、クラレ復帰後の1980年の年頭から1年をかけて接着性モノマーの探索研究を行った。まず、研究所内の技術調査グループに依頼して、接着性に関与すると推察される官能基(カルボン酸基、リン酸基など)を有するモノマーについて、ケミカルアブストラクトのデータベース(世界的な化学情報検索手段)を利用して網羅的文献調査を実施してもらった。一方、4-METAと4-METに関しては、両化合物を完全に分離し、金属、歯質に対する接着力にどちらのモノマーが貢献しているか、接着試験により見極めた。

次に上記の調査結果を参考に、官能基を有する各種モノマーを合成し、金属と歯質に対する接着力を評価する合成&評価実験を開始した。その際、上記の調査担当者から「銅・鉄実験(オリジナリティや新奇性に乏しい研究)を繰り返しても、画期的成果は得られない」との忠告をもらい、直属のS課長からは「落穂拾い」と評されたが、事業部サイドの支持があったので、先入観を排して実験することに徹した。筆者の目的は、接着性モノマーを構成する部分構造[重合性基、被着体に結合する官能基および両基を結合しているスペーサー部分(基)]が系統的に変化した一連の接着性モノマーを合成し、モノマーの分子構造と接着性の相関性を定量的に明らかにすることにあつた。なお、この時期に岡山大学歯学部山下敦教授からの「接着性レジンセメント開

発」の要望がクラレメディカル事業の幹部に伝えられ、接着性レジンセメントの将来性に明るい兆しが見えてきた。

1981年10月にMDPとスパーサーがヘキサメチレン基であるMHPの合成計画を立案し、翌年1月に実験を開始した。問題なく合成できることを確認できたので、4月から新人の研究員（植村富美子さん）と二人で、様々な構造を有する接着性モノマー（候補）の合成を進めた。6月にはMDP²⁾とMHP²⁾をそれぞれ含む2種類のボンディング材を調製し、酸エッチングをした場合としない場合の人歯象牙質接着強さを測定した。その結果はMDP、MHPとも比較対象としたクリアフィル・ボンディング材を有意に上回る接着強度を示し、エッチングなし（無処理象牙質）でも臨床使用を期待できる値を示した。この結果に力を得て、各種接着性モノマー（リン酸エステル系³⁾、カルボン酸系⁴⁾、チオール系^{5,6)}などを数十種類合成し、分子構造と接着性の関係性⁷⁾の解明に努めた。

それらの接着性モノマー（候補）の中から、歯質（エナメル、象牙質）と歯科用金属合金に対する接着性とその耐水性、生体安全性、ボンディング材組成の安定性（分解、変色、冷蔵保存下の不溶物の析出等）を考慮し、新接着性モノマーとしてMDP（化学名：10-Methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate）を選択した。MDPはMethacryloyloxy基（M）とPhosphate基（P）がDecylene基（D）（DihydrogenのDではない）の両端に連結している分子構造を抽象的かつ端的に表現している。Dには「10」の意味が含まれているので、分子構造の視覚的表現の観点からは、「10-」を省くほうがよいと判断した。なお、会社としてMDPの使用を外部に表明したのは1988年1月16日である⁸⁾。

MDPを配合した最初の製品であるパナビアEXの発売は1983年8月で、4-META配合のスーパーボンドC&Bの発売から遅れること3か

月であった。コンポジットレジン用ボンディング材への応用によって生まれたクリファフィルニューボンドの発売は翌年5月であった。

前述したように接着性モノマーを探索した際にリン酸エステル基のみならず、チオール基やシラノール基と炭素数10以上のスパーサー基[-(CH₂)_n-]を有する接着性モノマーも合成しており、MDPも含めこれらの接着性モノマーで表面処理した無機微粒子を使用することにより、コンポジットレジン中のフィラー含有量を飛躍的に増大させることができるようになった。これによりエステニア[®]の開発が可能となり、1997年2月に歯冠修復用材料として上市した。なおチオール基を有する化合物は貴金属合金の表面処理材として検討したが、生体安全性の問題から実用化を断念した。

1984年以降、筆者は重合開始剤の改良により、パナビアEX（粉液型）の2ペースト型（パナビア21）への転換を河島光伸研究員（当時）とともに推進し、1993年9月に上市に漕ぎ着けた。一方、前記エステニアに関しては、岡田浩一研究員（当時）と技術開発を進めたが、筆者は1996年6月に歯科材料開発から転出した。

文 献

- 1) 竹山守男, 檜淵信郎, 中林宣男, 増原英一: 歯科用即硬性レジンに関する研究(第17報) 歯質および歯科用金属に接着するレジン. 歯理工誌 19; 179-185, 1978.
- 2) 特開昭 58-21687.
- 3) 特開昭 59-135272.
- 4) 特開昭 58-17315.
- 5) 特開昭 62-292774.
- 6) 特開昭 63-225674.
- 7) 河島光伸, 山内淳一: クラレ社の誇る技術—接着性モノマーとその応用技術. DE 133; 35-38, 2000.
- 8) 技術資料「クラレの歯科材料を支える技術」昭和 63年 1月 16日配布.

松風社が誇る歴史的接着モノマー “4-AET”

株式会社松風 研究開発部
信野和也



1. セルフエッチングプライマーのはじまり

1955年 Bunocore らによって確立されたリン酸エッチング処理による接着技法はエナメル質がターゲットとなっており、これは水分および無機質・有機質成分からなる象牙質への適用に関しては大きな課題があったためである。それは過度の脱灰によりアパタイトが溶出してコラーゲン線維が表層象牙質に露出するためにボンディングレジンとの馴染みが悪く、十分な象牙質への接着性能が得られないことであった。そのため研究の焦点は象牙質への接着性能を獲得することであり、その実現に向けて多くの研究者や企業が熾烈な研究・開発競争を繰り広げた。その結果、酸性基と重合基を有した分子構造からなる接着性モノマーが象牙質接着性の発現に有効であることが明らかとなり、現在の接着技法における基盤が確立されたのである。この接着性モノマーは水や水溶性モノマーとの共存下においてマイルドな酸性を示すため、スミヤ層を溶解させながら象牙質内部に浸透し、象牙質組織内においてコラーゲン線維との化学相互作用により象牙質を分子レベルで疎水化することを可能にした。この接着機構は現在主流となっているセルフエッチングプライマーにも応用されている。

2. トリメリット酸系接着性モノマーの合成と4-AETの選択

弊社は1980年代の後半から接着性モノマーの設計・開発を開始し、コラーゲンや hidroキシアパタイトとの化学相互作用に関する全反射型赤外線分光法を用いた評価法から、

トリメリット酸骨格を有する接着性モノマー（図1）が象牙質接着に有効であることを見出した。

Trimellitic acid type adhesive monomers

Abbr.	R	n
4-META	CH ₃	2
4-MPTA	CH ₃	3
4-MHTA	CH ₃	6
4-MDTA	CH ₃	10
4-AETA	H	2
4-AET	H	2

図1 トリメリット酸骨格を有する接着性モノマー

その中でも4-アクリロキシエチルトリメリット酸（4-AET）の効果^{1,2)}が大きく、その評価結果を紹介する（図2）。4-AETと象牙質 hidroキシアパタイトを接触させた場合（図2左）、4-AETのカルボキシル基の減少とCaカルボキシレート^{Ca-carboxylate}の生成が認められ、象牙質 hidroキシアパタイトと4-AETは4-AET・Caを形成し、強く相互作用することが確認された。一方、象牙質コラーゲンと4-AETを接触させた場合（図2右）、4-AETのカルボキシル基とコラーゲン蛋白のアミド基（およびアミノ基）が分子間水素結合により相互作用することが確認された。

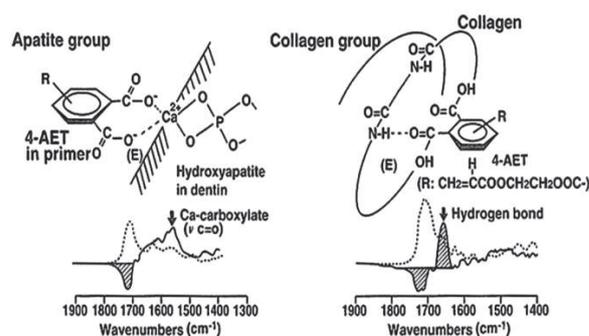


図2 象牙質と4-AETの相互作用

以上の結果から、4-AETは象牙質中の hidroキシアパタイトおよびコラーゲンに対し化学的に相互作用することが認められ、弊社の象牙質接着性能を有した接着技術基盤の **Key** 接着性モノマーとして様々な接着システムへの応用が可能となった。そして1992年にデンチンプライマーをシステム化した“インパーバボンド”，1996年にセルフエッチングプライマーをシステム化した“インパーバフルオロボンド”を発売した。特に4-AETを配合した“インパーバフルオロボンド”は象牙質に対してもエナメル質と同様の優れた接着性能を発現することから、当時流行の最先端であったエナメル質・象牙質一括処理を可能としたセルフエッチングプライマーとして大きな注目を浴びた接着システムであった。

3. マルチアドヒーズブテクノロジーと今後の展開

4-AETをはじめとするトリメリット酸系接着性モノマーの合成・開発の経験を生かし、弊社は被着対象の化学的性質に応じた、カルボン酸基、ホスホン酸基、チオクト酸基、シラノール基を有する多種多様な接着性モノマーを設計・開発することができ、現在の接着技術基盤である“マルチアドヒーズブテクノロジー”（図3）を確立³⁾させ、大きな接着技術の革新を達成することができたのである。

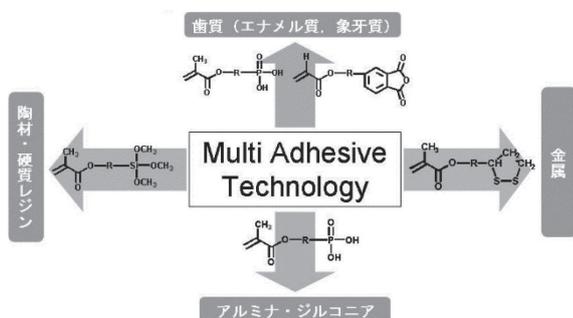


図3 マルチアドヒーズブテクノロジー

このテクノロジーの応用により口腔内に存在する様々な被接着体（①天然歯，②金属，

③陶材・CR 硬化物，④高強度セラミックス等）に対しても安定した接着性能を発現できるようになり、多くの接着システムを製品化（表1）してきた。

表1. 接着システムの発売年表

1985年		ライトフィルボンド
1992年		インパーバボンド
1996年		インパーバフルオロボンド
2000年		リアクターボンド
2005年		フルオロボンドシェイガン
2006年		フルオロボンドII
2008年		ビューティボンド
2011年		ビューティボンドプラス
2014年		ビューティデュアルボンドEX

今後も、マルチアドヒーズブテクノロジーを進化させるべく新規接着性モノマーの設計・開発に注力するとともに、保存安定性、操作性、そして生体機能性等の付加的な技術も融合した次世代型接着システムの開発に進進していく所存である。

文献

- 1) 池村邦夫，正田訓弘，遠藤剛：ATR-FTIR法による新しいカルボン酸系モノマーの象牙質アパタイトおよびコラーゲンへの相互作用に関する研究．接着歯学 35; 9-20, 1999.
- 2) 池村邦夫，遠藤剛：硬組織用接着剤・最近の進歩．接着歯学 38; 340-352, 2002.
- 3) 信野和也，上月礼亨，中塚稔之：松風における接着技術の革新．接着歯学 29; 45-50, 2011.

スーパーボンド® C&B の開発

サンメディカル株式会社 学術部
抜井康浩



1. はじめに

スーパーボンド (4-META/MMA-TBB) は、1982年に歯科用接着材料として開発されて以来、現在もその基本設計をほとんど変えることなく、幅広い用途において歯科治療に多用されている (図1)。水分や空気のある程度存在する環境下でその効果を最も発揮する重合触媒「TBB」や、生体親和性に優れた拡散促進モノマーである「4-META」により、歯質界面から重合して良質な樹脂含浸層が形成され、高い接着耐久性を示す。開発に携われた先生方の弛まぬ努力や英知が集積された技術からなると言っても過言ではない。中でも、1979年春に中林宣男先生が Bowen より、重合促進と接着増進効果として FeCl_3 の進言を受け、象牙質への接着に一大技術革新を遂げることになる。今回は特に象牙質への接着に焦点をあてた論文¹⁾を紐解きながら、スーパーボンド C&B の開発とその功績をレビューしたい。



図1 スーパーボンド C&B (1983年発売時)

2. 歯質への接着

当時、4-META/MMA-TBB は、エナメル質や歯科用合金には素晴らしい接着性を示したが、象牙質に対してはさほど目ざましい威力を発揮していなかった。

エナメル質に対しては、リン酸処理によって生じるエナメル質表面の凹凸面にレジンが埋まるだけでなく、4-META が歯質の中に深く拡散し、樹脂含浸エナメル質を形成する。歯質への接着を促進するモノマーを添加した MMA-TBB レジンを使って 65%リン酸エッチングしたエナメル質上に生成した塩酸不溶部の長さを測定したところ、いずれも MMA-TBB 単独よりも長いことがわかった (図2)。すなわち、4-META をはじめとする生体親和性モノマーは、エッチング面よりさらに深く拡散して重合していることが推察された。

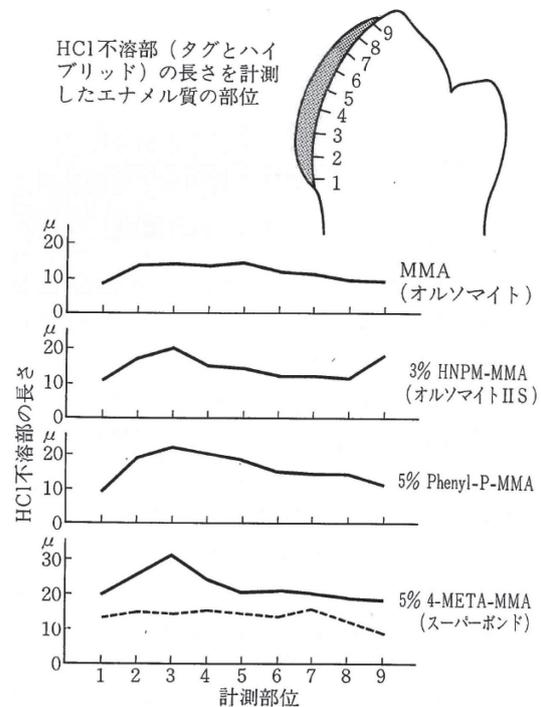


図2 3種の生体適合性モノマーを添加した MMA-TBB 系レジンによってエッチングエナメル質内に生成した塩酸不溶部の長さ
エッチング剤：65%リン酸 30秒 (—)
30%クエン酸 60秒 (…)

一方、象牙質に対しては、リン酸やクエン酸処理を行っても 4-META/MMA-TBB は目ざましい威力を発揮しなかった。そこで、研削象牙質面をクエン酸と FeCl_3 の混合液で処理したところ、接着強さ (kgf/cm) は大幅に向上することがわかった (表 1)。

表 1 スーパーボンドの歯質への接着強さ

Pretreatment (% , 30sec)			歯質 (B : ウシ)	
りん酸	クエン酸	FeCl_3	エナメル質	象牙質
0	0	0	46 (B)	24
				75 (B)
65	0	0	13	—
(赤)				
0	30	0	10	—
	(60sec)			
20	0	0	—	64
10	0	0	—	54
0	10	0	11	64
				54 (B)
0	3	0	—	29
0	10	1	14 (B)	160
0	10	3	14	178
	(グリーン)			184(B)
0	1	1	89	136
				165(B)

37°C, 水中1日浸漬後

当時、この実験事実をどのように解釈したらよいか、増原先生らと議論になるが、その後数多くの実験を繰り返すことにより、 FeCl_3 は酸によるコラーゲンの変性を抑制しているという仮説にたどり着いた。クエン酸でエッチング後に FeCl_3 水溶液で処理しても、象牙質への接着強さは酸処理単独と大差なく、このことから FeCl_3 が重合に関係するのではないことがわかった。後にこの仮説は水沼徹先生の研究によって証明された²⁾。10%クエン酸-3% FeCl_3 の水溶液 (表面処理材グリーン) で処理した象牙質面と 4-META/MMA-TBB との接着界面を走査電子顕微鏡 SEM で観察したところ、塩酸で脱灰されない耐酸性の層である樹脂含浸象牙質が確認された (図 3)。

3. メタルへの接着

4-META/MMA-TBB の特徴の一つは、メタルに接着することにより、各種純金属に対す

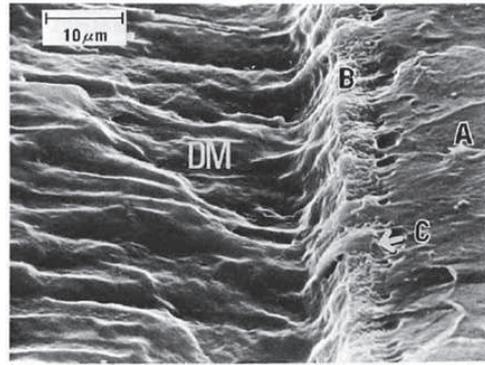


図 3 スーパーボンド (A) と象牙質 (DM) の間に生成した樹脂含浸象牙質 (B)

るスーパーボンド C&B の接着強さについても詳細に調べられている (図 4)。

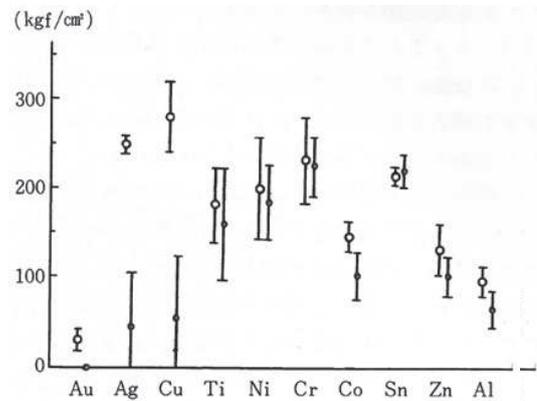


図 4 純金属に対するスーパーボンドの接着強さ (○ : 乾燥下, ● : 1日水中浸漬後に熱サイクル 60 回付与)

4. まとめ

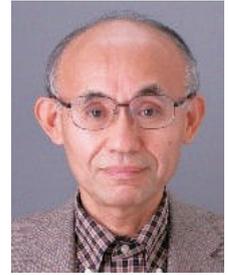
スーパーボンドが世に出て 35 年を経過するが、改めてその基礎となる文献を振り返ることで、開発に携わられた先生方の功績を思い、今後の製品開発に生かしたい。

文 献

- 1) 中林宣男: レジン系接着材の特性 (1) (4-META/MMA-TBB). 合着, デンタルダイヤモンド: 東京, 1984, 86-93.
- 2) 水沼 徹: レジンの象牙質に対する接着と象牙質コラーゲンの構造変化-塩化第二鉄がコラーゲンに与える影響-. 歯材器 5: 54-64, 1986.

パナビア EX の開発

元クラレメディカル(株)
小村育男



1978年に4-METAの牛歯エナメル質およびCo-Cr合金に対する接着性に関する竹山らの報文¹⁾が発表された。クラレは技術移転を受けて接着性レジンセメントを事業化しようとしたが、そのライセンス条件が折合わず、やむなく4-METAに代わる接着性モノマーを開発する方向に舵を切った。筆者がその任を受け、各種接着性モノマー(候補)を合成し、そのなかからMDP²⁾を選択し、1981年11月からレジンセメント組成物の検討を開始した。

めざすセメントはクラウンおよびブリッジの接着を可能とする汎用性の高いものであったことから、目標とするセメントに要求される特性として、以下の5項目において既存の合着用セメント(リン酸亜鉛セメント、ガラスイオノマーセメントなど)に匹敵する性能[(1)被膜厚さ、(2)稠度(流動性)、(3)X線造影性、(4)硬化時間の調節が可能、(5)表面硬化性]を有し、かつ新たな性能として、(6)歯質に対する高い接着性、および(7)金合金と卑金属合金(Co, Ni, Cr)に対する接着性の2項目が求められた。当時、歯科用セメントは粉剤と液剤からなり、両剤を混練して適度な稠度と流動性のあるペーストとし、補綴装置の合着に使用されていた。そこで、クリアフィル・コンポジットレジンの原料成分(シリカ粉末、メタクリレートモノマー、重合開始剤)を粉-液包装形態に再編成してセメントとした。粉剤は計量スプーンで採取し、液剤はボトルから滴下した滴数で計量する方法を採用し、前記7項目を達成できるように以下の対策を講じた。

- (1) 合着用のセメントでは、被膜厚さは30 μm以下であるが、クリアフィル・コンポジットレジンに使用していたシリカ粉末の最

大粒径は50 μm程度だったので、シリカの粉碎時間を大幅延長することにより20 μm以下を達成

- (2) 合着用セメントは低粘度で流動性が必要だったことから、Bis-GMAより低粘度のモノマーを使用
- (3) 補綴装置合着後に歯肉縁下に残存する余剰セメントを確認するためにX線造影性が必要のとの判断から、粉剤中にX線造影性フィラーを分散
- (4) 酸化還元型重合開始剤の酸化剤と還元剤を粉剤と液剤に別々に配合し、セメント粉液比を変化させることにより硬化時間の遅延/促進を調節することを可能にした
- (5) 粉液が混合され、流動性のあるペースト状態になったセメントの表面は空気中の酸素の影響で重合が阻害されて未硬化状態となった。そこで、オキシガード(水溶性ゲル材)を開発し、マージン部のセメントペースト表面をこれで覆って、空気を遮断することによりセメント表面の硬化を実現
- (6) 歯質接着性はセメント液剤中にMDPを配合することにより達成
- (7) MDPは、卑金属合金に対しては高い接着力とその耐水性を示すが、金合金に対してはMDPのみでは耐水性が不足することから、後述するように金合金表面へのスズ電析により、取り敢えず解決することができた。

1982年2月に最初の外部評価用「接着性レジンセメント」を試作し、3月に岡山大学・山下敦教授に試作品を提供し、性能評価を依頼した。吉

報を期待していたが、臨床で使用するにはセメントの硬化が速すぎる恐れがあることがわかった。これは、口腔内温度でセメント硬化速度が速くなることに対する認識が甘かったためであった。

山下教授からの評価結果に基づき、硬化時間を再調整したのち、評価機関として東京医科歯科大学歯学部、北海道大学歯学部、日本歯科大学歯学部に加わって頂き、本格的な性能評価試験を実施した。

1983年4月に「パナビア EX」に関する最初の学会発表³⁾を日本歯科理工学会(京都)にて行った。そして、8月にはパナビア EX とオキシガードが発売された(図)。



図 パナビア EX キットの外観
中央奥が粉液セット、左端がオキシガード、右端が歯面エッチング材

しかし、発売早々の1984年1月にパナビア液剤が貯蔵中にゲル化するという問題が発生し、肝を冷やすこととなった。社内の化学分析部門の協力を得て必死に原因究明に当たり、その原因は液剤中のモノマーが重合したのではなく液剤中に残存する水分の影響であることを突き止めた。これにより適切な対策をとることができるようになり、大事に至らず一件落着した。

一方、パナビア EX 発売時点で技術課題として残っていた、金合金に対する接着の問題については、金合金表面にスズ電析を行って、パナビ

アの接着耐久性を改良する方策を採用し、1982年末に日本アビオニクス(株)とスズ電析装置の共同開発をスタートした。1983年11月から試作スズ電析装置「クラエース」の外部評価を開始し、1984年4月に「クラエース」を発売し、パナビア EX を中心とした歯科用接着システムが完成した。なお、金合金に対する接着技法はチオール系接着成分を含むアロイプライマーが1998年に開発されたことにより簡素化された。

文 献

- 1) 竹山守男, 檀渕信郎, 中林宣男, 増原英一: 歯科用即硬性レジンに関する研究(第17報) 歯質および歯科用金属に接着するレジン. 歯理工誌 19; 179-185, 1978.
- 2) Omura I, Yamauchi J: Correlation between molecular structure of adhesive monomer and adhesive property, Transaction of International Congress on Dental Materials 356 (p40), 1989.
- 3) 小村育男, 植村富美子, 長瀬喜則, 山内淳一: 演題 No.O-94「新規接着性セメントの特性」, 第2回日本歯科理工学会学術講演会講演集 p141-142, 1983.

クリアフィル SA ルーティングの開発

クラレノリタケデンタル株式会社
篠田洋紀



1. はじめに

クラレノリタケデンタル社では、レジンセメントの「パナビア EX」を1983年に発売して以来、レジンセメントの開発を続けてきた。そして、2003年に「パナビア F 2.0」、2015年には「パナビア V5」を発売している。両製品はセルフエッチングプライマーを歯面処理に用いて高い歯質接着性を発現するレジンセメントである。一方で、プライマー等の前処理は症例によってはエアブローの処置が難しいケースもあり、スピーディーかつ簡便に接着でき、さらに余剰セメントの除去性にも優れた使いやすいレジンセメントが望まれていた。

このような背景において、レジンセメントの優れた理工学的物性を踏襲しながら、上記の課題を解決すべく、歯面処理が不要である「使いやすさ」を追求したレジンセメントの開発に注力した。そして、2008年にセルフアドヒーシブ型のレジンセメントである「クリアフィル SA ルーティング」が完成した（図1）。



図1 クリアフィル SA ルーティング

2. 「クリアフィル SA ルーティング」を支える技術とその特長

本製品で開発した2つの特長を紹介する。

① セルフエッチングプライマーの省略化

まず、セルフアドヒーシブ型のレジンセメントの開発にあたり、当社独自のリン酸エステル系接着性モノマー「MDP」¹⁾³⁾をペーストに高濃度に配合して基本的な接着機能を増強することとした。ところが、「MDP」は歯質のみならず金属やジルコニア等の補綴装置にも優れた化学的な接着特性を有するモノマーであるものの、「MDP」自体は重合させにくいモノマーであったこと、加えて歯質表面の水分の影響もあり、歯質接着界面のペーストの硬化性が低下したことにより、歯質接着性は目標に到達できなかった。一方、硬化性を高めるために単に重合開始剤を増量するだけではペーストの硬化時間が短くなり過ぎ、セメントの操作余裕時間を担保できなかった。

歯質界面のモノマーの硬化性のみを特異的に向上させる手段を模索した結果、歯質接着面の水分に着目し、水分の作用により活性化する重合促進システムを見出した。この重合システムの導入により、ペーストが歯面の水分に接触するまでは活性化せずに硬化は緩やかに進行し、歯面に接触すると重合が促進され、界面の確実な硬化が得られることで、操作余裕時間と歯質接着性の目標を両立することができた。

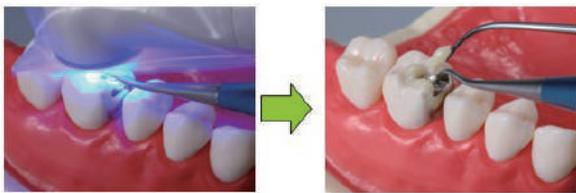
「MDPの高濃度配合」と「独自の触媒システム」の2つの技術を組み合わせることにより、セルフエッチングプライマー処理不要で、歯質と補綴装置の双方の被着面に対して接着可能なシステム（セルフアドヒーシブ）が完成した。

②余剰セメント除去性の簡便化

当時の臨床現場において、多くの歯科医師が余剰セメントの除去にストレスを感じていることを認識していた。化学重合型のセメントでは、余剰セメントの除去容易なタイミングを逃すと非常に硬くなってしまふ。また、一般的なデュアルキュア型のレジンセメントも余剰セメントは筆等で除去してから硬化するものが主流であり、拭い切れない余剰セメントの除去が困難であった。そこで「クリアフィル SA ルーティング」では、余剰セメントを光照射で半硬化させて簡単に除去できるようにするため、光硬化特性、ペースト性状の2点の最適化を検討した。

最初に、2～5秒の光照射で半硬化したペーストが硬くなりすぎず、最終硬化でしっかり硬化するように、2段階で光硬化が進行する独自の光重合開始剤システムを見出し、光硬化特性の最適化を行った。次に、ペーストを適度なフロー性がありながら、垂直面で垂れにくい性状に調整した。

これにより、ペーストを補綴装置等の被着面に塗布した際、塗り広げやすく、接着する際には余剰セメントが垂れず、光照射で半硬化して一塊でスルッととれる特性を有するセメントとなった(図2)。



光照射で半硬化

一塊で除去

図2 光照射の半硬化による余剰セメントの除去

加えて、本製品はデュアルキュア型のセメントであるため、化学重合により、余剰セメントを所定の時間放置して硬化させてから除去する方法も選択できる。したがって、様々な診療のスタイルに合わせた余剰セメントの除去が可能である使いやすいセメントが完成した。

3. まとめ

当社は2008年の「クリアフィル SA ルーティング」発売後、2010年にはオートミックスタイプの「クリアフィル SA セメントオートミックス」を発売し、2015年にはさらなる接着性、硬化特性、審美性の向上、ペースト性状の改善、室温保管への対応を実現した「SA ルーティングプラス」を発売している。

近年の歯科臨床においては、CAD/CAM技術の進歩や患者の審美的治療の要求の高まりから、金属を使用しない「メタルフリー修復」が普及しつつあり、歯冠修復物の材質としても、セラミックやレジン系材料が選択されるケースが増えてきている。こうした「メタルフリー修復」の潮流とともに、セルフアドヒーシブ型のレジンセメントは、多様化する補綴修復材料に対しても、基本的には専用の表面処理材を使用することもなく、チェアタイムの短縮、術者のテクニックによる影響が少ないといった特性をもつことから、年々市場規模は拡大し、臨床に広く浸透してきている⁴⁾。

今後、臨床のあらゆる場面で、安心、かつ、簡単に使える接着性レジンセメントとしてお役立ていただければ幸甚である。

文 献

- 1) Omura I, Yamauchi J: Correlation between molecular structure of adhesive monomer and adhesive property, Transaction of International Congress on Dental Materials 356 (p40), 1989.
- 2) 吉田靖弘, 中山陽一, 他: 歯質接着における化学分析の応用. 接着歯学 28; 1-13, 2010.
- 3) Nagaoka N, Yoshihara K, Feitosa VP, Tamada Y, et al.: Chemical interaction mechanism of 10-MDP with zirconia. Sci Rep doi: 10.1038/srep45563, 2017.
- 4) 歯科機器・用品年鑑 2017 年度版: アールアンドディー社, 2017, pp.160-167.

ガラスアイオノマー系レジンセメントの開発

株式会社ジーシー 研究所
田中宏治



1. グラスアイオノマー系レジンセメント「フジリュート」の開発

1996年当時、まったく新しいカテゴリーである「ガラスアイオノマー系レジンセメント」としてフジリュートは発売された(図1)。この製品は「歯科合着・接着材料 I 接着性レジンセメント」に分類され、20点の診療報酬が算定された。この事実は、フジリュートは接着性レジンセメントであるということが一般に認められたということでもあり、弊社にとって大変重要な出来事であった。

従来型ガラスアイオノマーセメントはフルオロアルミノシリケートガラス粉末と、ポリアクリル酸水溶液とからなる。粉と液を練和するとガラス中の金属イオンが溶出してポリアクリル酸と反応し、硬化する。また同時に、ポリアクリル酸は歯質のCaと相互作用してイオン結合による歯質接着性を示す。レジン成分を含まない従来型のガラスアイオノマーセメントが良好な臨床実績を収めてきたことを鑑みれば、イオン結合による歯質接着性は大変有効なものと思われる。

フジリュートにおいては、さらに専用の歯面処理材「フジリュートコンディショナー」と組み合わせて使用することで、象牙質との界面に明瞭なハイブリッド層が形成され、さらにその深部には耐酸性のタグが形成されることが確認された。これは、フジリュートに配合されたレジン成分が、当時のその他の接着性レジンセメントと同様の接着機構によって歯質接着性を発現し得ることを示唆しており、フジリュートをガラスアイオノマー系の「レ

ジンセメント」と称する根拠の一つとなった。



図1 グラスアイオノマー系レジンセメント「フジリュート」

2. フジリュートのガラスアイオノマーセメントとしての性質

従来型ガラスアイオノマーセメントは機械的強度、特に靱性が低い傾向にある脆性材料であるが、レジンの添加によって大幅に改善することができ、その結果として接着強度も向上する。

一方で、レジンの添加はイオン反応性の低下をもたらすことが多い。なぜならば、イオン反応は主に水中で進行するが、レジン是一般に疎水性を示すためである。現在市場にあるレジン添加型ガラスアイオノマーセメント製品の中にはガラスアイオノマーセメントの利点、特にイオン反応による接着やフッ化物イオンの徐放性などが犠牲にされている製品が見受けられる。たとえば、製品の使用に際して光重合型のレジンボンディング材の使用が必要とされている製品などは、すなわち材料と歯質とのイオン交換をそもそも意図していないものと思われる。

フジリュートのレジン組成は 2-ヒドロキシエチルメタクリレートを主成分としている。このモノマーはポリアクリル酸水溶液と自由な割合で相溶することができ、イオン交換反応をほとんど阻害しないという特長をもつ。さらに架橋剤としてジメタクリレートモノマーを適当量配合することによって機械的強度の向上を達成している。このような設計によって、フジリュートはイオン結合による歯質に対する化学的接着性やフッ化物イオン徐放性といったガラスアイオノマーセメント本来のユニークな特長を有しつつ、さらにレジンの添加による機械的強度の向上やハイブリッド層の形成による歯質接着性といったレジンセメントの特性との両立を達成している(図2)。

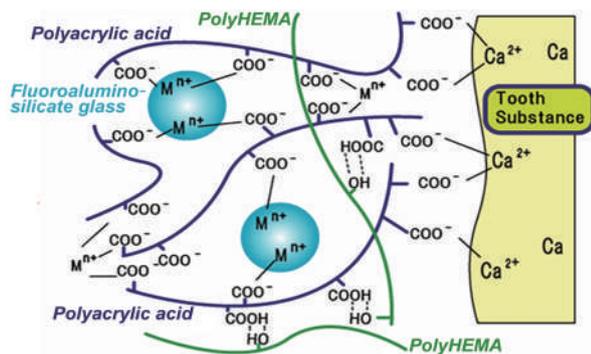


図2 グラスアイオノマー系レジンセメントの反応模式図

3. グラスアイオノマー系レジンセメントの臨床上的利点

フジリュートでは水を含む環境下で機能する重合開始剤系を採用している。これは親水性の高いレジン組成を確実に重合させるためであり、またレジンの反応を従来型ガラスアイオノマーセメントの反応と同時に進行させるためであった。

こうした硬化機構によってフジリュートは湿潤環境下でも優れた硬化性を示す。すなわち、口腔内のような環境において、また象牙質のような水分を多く含む被着体との界面においても安定して硬化反応が進行するのである。

フジリュートの優れた硬化性は煩雑な歯面処理を不要とし、さらには補綴装置の装着初期から迅速に維持力を発現させるので、その後の余剰セメントの除去や咬合調整等の臨床操作を容易に行うことができるようになるといった利点をもたらした。こうした特長は歯科用セメントにとって非常に重要なものであると考えられるものの、これらを備えたレジンセメントは数少ない。接着強さの評価などでは比較が困難な点ではあるが、安定した臨床結果を得るのには重要な要素であり、ガラスアイオノマー系レジンセメントの利点として改めて見直されてきている。

4. 今後の展望

今日では様々な種類のセメント製品が実用化されているが、こと操作性に関しては依然ガラスアイオノマー系レジンセメントに優位性があり、臨床家に広くご愛用いただいている。また、海外市場に向けてはさらに操作性を追求したペースト・ペーストタイプでオートミックス可能な「FujiCEM2」(図3)を上市している。弊社では今後も絶え間なく改良を重ねていくことで、さらに使いやすく信頼性の高い製品の創出を目指していく。



図3 海外で発売されているオートミックスタイプのガラスアイオノマー系レジンセメント FujiCEM2 (日本国内では未発売)

文献

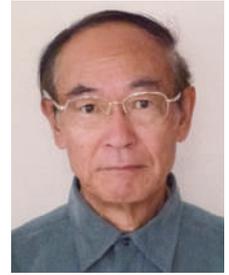
- 1) 加藤伸一, 戸崎 敏, 広田一男: グラスアイオノマー系レジンセメントの特徴. 接着歯学 15; 148-155, 1997.

クリアフィルコアの開発

元クラレメディカル(株)※

山内淳一

(※現 クラレノリタケデンタル(株))



充填用コンポジットレジンが出始めた 1970 年代は歯冠の崩壊が著しく歯の形態をなしていない場合、練成物のセメントやアマルガムを用いて支台築造を行うこともあったが、間接法にて金属の鑄造体を作製して支台を形成し、クラウンを装着して修復することが主体であった。

(株)クラレでは 1978 年に充填用歯質接着性コンポジットレジンを上りしたあと、小児用途に流し込み型低粘度レジン(クリアフィル SC)を開発して適用拡大をはかったが、充填用途以外に金属が主流であった支台築造にコンポジットレジンを用いて用途拡大を図ることを狙った。

それには歯科補綴領域を知るために当社が主体となって全国の著名な歯科大学の補綴学講座や臨床医から指導を仰ぎ、徐々に拡大して研究会をも設立した。諸先生方の意見のもとに支台築造用レジンの目標を以下のように定めた。

- ①レジン築盛のあと、ただちに支台歯形成ができるよう、通常より硬化をシャープにする。
- ②歯質との識別を容易にするため、レジンに白色不透明性を強めた黄色味にする。
- ③歯質との適合状態が確認し易いように、X 線造影性を付与する。
- ④支台築造用レジンとしては充填用コンポジットレジンと同等以上の理工学的性質を得る。
- ⑤クリアフィルボンドシステムと同様の良好な歯質接着性を有する。

①については、図 1¹⁾に示すように、重合触媒の調整により練和 3 分後から硬化を開始し、5 分後に硬化を完了するシャープさを達成した。

③については、石英微細フィラーに X 線造影性を有するフィラーを配合して、図 2 に示す象牙質とほぼ同等の X 線造影性を達成した¹⁾。

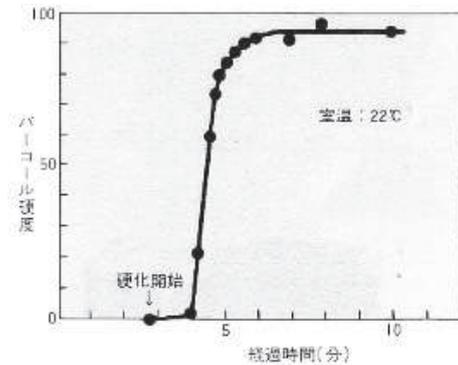


図 1 練和開始の硬化特性

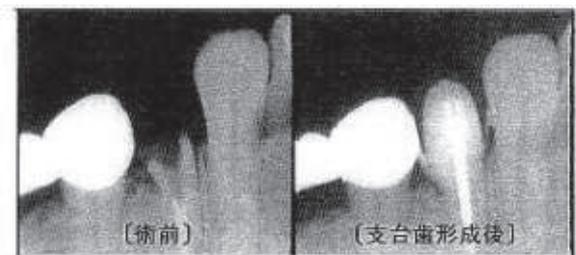


図 2 術前と支台歯形成後の X 線造影性

④については、先行する A 製品より高い圧縮強さおよび高い硬度(ブリネル)が得られ、象牙質と比較すると圧縮強さと硬度でほぼ同等の値を得た(表 1)。

表 1 理工学的性質の比較

試料	圧縮強さ(MPa)	ブリネル硬さ
クリアフィルコア	295	59
国産品 A	246	57
象牙質	250 - 311	65

⑤については、人歯抜去臼歯を用いて大きな支台築造体を作製し、それを 4℃-60℃の塩基性フクシン浴中に 1 分間隔で交互にサーマルサイクルを 100 回行い、マージンから染料の漏洩に

より辺縁封鎖性を調べた結果を図3に示したり、当時の海外製品(C社)のエナメルボンド法ではマージンに沿って大きな漏洩を認めたのに対し、クリアフィルコアではほとんど漏洩が認められなかった。

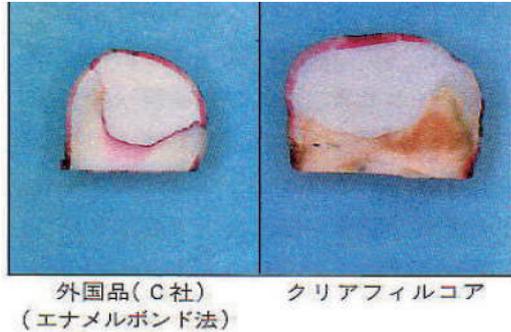


図3 クリアフィルコアの辺縁封鎖性

支台築造用レジンの開発品が完成した段階で、歯科大学の補綴学講座と臨床医に評価をお願いし、新しい歯質接着性支台築造用レジンとして有望なことが確認され、1980年10月に(株)モリタを通して発売する運びとなった。商品名は「クリアフィルコア」とした(図4)。ボンディング材にはクリアフィルボンドシステム-Fで開発したクリアフィルボンドを用いている。

臨床では操作性が重要なポイントになるが、レジンの強度および硬度面から象牙質と類似しているため、歯質と同様の切削感が得られ、レジンと歯質との移行部のなめらかな形成が可能であることが臨床から確認された。

また、象牙質と良好に接着する新しいコア用レジン、その接着性から得られる優れた辺縁封鎖性や歯質の切削量が最小限にできる利点に加え、従来の鑄造コアやアマルガムコアに比べて、コスト的に経済的であること、さらに一回の来院で支台築造から形成、印象まで終了させることができ、テンポラリークラウンの装着が可能なが特徴として挙げられる。

レジンによる支台築造では、より高い維持力を得るために金属ポストを用いることが一般的であったが、クラレ社には商品がなかったため、

他社品を用いて使用することを薦めていた。クラレ社が歯科用ポストを発売したのは、後のADポスト(1987年)が最初である。

日本歯科大学補綴学講座横塚繁雄教授(当時)の研究によれば、歯根部へポストを植立し、クリアフィルコアで支台築造し、金属キャップを装着後、45度方向から負荷を与える破壊テストを行った結果、鑄造コアと同等の強さを発揮されるとの報告がなされている²⁾。



図4 クリアフィルコア

続いて、ボンディングにクリアフィルニューボンドを用いた改良版であるクリアフィルコアニューボンドを発売した(1984年6月)。

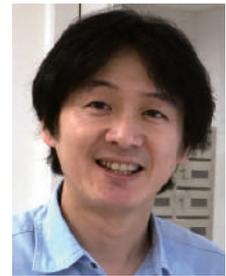
接着システムのみならず支台築造用レジンの改良も進め、半間接法・間接法まで臨床手法の拡大を可能にした光重合型の「クリアフィルフォトコア」、さらに、チェアタイムの短縮・切削感の向上・確実な硬化を特徴とする光・化学重合型(デュアルキュア)の「クリアフィルDCコア」の製品化と、硬化様式も多様化され、臨床における用途拡大と信頼性・操作性の向上に向けた開発が継続されている。

文献

- 1) Report on Material (材料テスト報告): 支台築造用接着性レジン クリアフィルコアについて. Dental Magazine 31; 121-123, 1980.
- 2) 横塚繁雄, 大竹博明: コンポジットレジンコア材を用いた支台築造. Kuraray Dental News 9; 1-8, 1986.

わが社のコンポジットレジン開発の歴史

クラレノリタケデンタル株式会社
石野博重



当社の歯科材料事業は 1978 年に誕生し、CR と接着材をセットにした「クリアフィルボンドシステム F」を発売した(表)。この CR から「クリアフィル F3」までは、石英系のマクロフィラーを中心とした組成であった。一方で硬化性の高い 4 官能ウレタン系モノマーによってマトリックスを強化し、臼歯部充填修復を可能とした「クリアフィルポステリア」を 1982 年に発売。その後、1985 年からは光重合型に移行した。

その後は充填部位別に分けた製品化を進めてきたが、ユニバーサルタイプの需要を受けて 1994 年には「クリアフィル AP-X」(以下、AP-X)を発売した。この製品は、85 重量%の無機フィラーを配合しており、破折、摩耗が少なく耐久性に優れている。また、前歯部充填で要求される「ノビ」と、臼歯部充填で要求される「コシ」を併せもったペースト性状のため、操作性にも優れており、いまなお世界中で広く使用されている。

臨床における信頼性が高まる CR であるが、審

美性の向上が求められるとともに、その簡便性ゆえに使用頻度が高まっているフロアブル CR に対する理工学的物性の向上が求められていた。そこで、クリアフィルマジスティシリーズとして、色調適合性を重視したユニバーサルタイプと、高い理工学的物性により臼歯咬合面であっても適用可能なフロアブルタイプの開発に着手した。

審美性を重視した多くの製品は、積層修復による色調再現を前提に多数の色調から構成されているが、その積層技術については多くの臨床経験に基づくものであった。そこで 2006 年に発売した「クリアフィルマジスティ」では、透明性の高い有機無機複合フィラーによる光拡散性の付与によって、できるだけ少ないシェード数で簡単に色調を適合させられること、さらにはマトリックスモノマーとフィラーの屈折率差を制御することで重合前後の色調や透明性の変化を最小限に留め、充填した時点でシェードマッチングの判定が可能となる技術を実現させた。

表 クラレノリタケデンタルの充填用 CR の歴史

	前歯用	臼歯用	ユニバーサル	フロアブル
1978	クリアフィル ボンドシステムF			
1979				クリアフィルSC
1981	クリアフィルF II			
1982		クリアフィルポステリア		
1985			フォトクリアフィルA	クリアフィルSC-II
1986	クリアフィルF3 クリアフィルフォトブライト			
1987		クリアフィルポステリア3 クリアフィルフォトポステリア		
1991	クリアフィルフォトアンテリア			
1992				クリアフィルフォトSC
1994			クリアフィルAP-X	
2000	クリアフィルST			
2004				クリアフィルフローFX
2006			クリアフィルマジスティ	
2007				クリアフィルマジスティLV
2012			クリアフィルマジスティES-2	
2013				クリアフィルマジスティ ESフロー

後継となる「クリアフィルマジスティ ES-2」は、従来の特徴を継承しながら、より臨床家にイメージしやすい色調とするため VITA クラシカルシェードに適合させた。また、ES-2 Premium は光拡散性の技術を生かした積層充填用の CR として開発され、簡便な積層充填を基本としている。いずれも明度に基づくシェードテイキングを採用するとともに、VITA 社の了承を得て色調システムを“VITA Approved Shade Concept”とした。

続いて、フロアブル CR の開発においては、機械的強度の向上を主眼に取り組んだ¹⁾。そのためには、フィラー含有量を上げることと、フィラーとモノマーとの結合を強化することが重要と考えられている。フィラーの含有量を上げるためには、フィラーの表面処理を十分に行い、モノマーとのなじみを良くして粘度上昇を防ぐことなどが必要となる。2007年に発売した「クリアフィルマジスティ LV」では、当社が開発した独自の表面処理材を用いることにより、フィラー含有量が 81 重量%とフロアブル CR としてはきわめて高く、それに起因する高い機械的強度、ペースト操作性の良さを特長とし、単にライニング用途ではなく充填修復材料における選択肢の一つとして本品を打ち出した²⁾。

一方で、研磨性に対する要望から、優れた研磨性、光沢性の持続を開発目標に位置づけ、2013年には「クリアフィルマジスティ ES フロー」の発売に至っている。図には、本品のミ

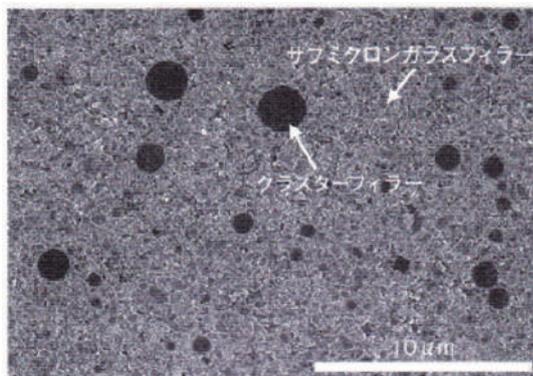


図 クリアフィルマジスティ ES フローの構造

クロ構造 (SEM 写真) を示した。微小な無機粒子からなる「サブミクロンガラスフィラー」および「クラスターフィラー」を導入し、前者が本品のメインフィラーであり、1 μm の 1/10 (=サブミクロン) という微細なスケールであるとともに、後者もまたナノサイズの粒子から構成される凝集体 (=クラスター) である。これらの小さなフィラー粒径によりレジン硬化物は滑らかな表面性状を得やすく、きわめて良好な研磨性につながっている³⁾。

さらに、本製品でも同様に上述の表面処理技術を導入しているため、フィラーとモノマーのなじみが向上し、フロアブルレジンとして適度な流動性を確保しながらも賦形性を有し、かつ、糸ひきのない良好なペースト性状に仕上がっている。流動性の異なる 3 種類をラインナップとして揃え、臨床家の嗜好によって選択が可能となっている。

最近では簡便かつ確実な修復への要望が高まっていることから、確実な接着界面の形成に寄与できる低重合収縮応力、さらなる高接着、バイオアクティブ機能、一括充填付与等の機能付与を目指した開発も進めている。クラレがもつ有機・高分子合成技術と、ノリタケがもつ無機材料技術を融合することで、今後も世界中の臨床家へ信頼できる製品を提供していきたい。

文 献

- 1) 秋本尚武: the Quintessence YEAR BOOK 2011 日常臨床で必ず使えるコンポジットレジン修復の一手, クインテッセンス出版: 2011, pp14-30.
- 2) 田上順次, 他 編著: 日本歯科評論別冊 2012 コンポジットレジン修復の Art & Imagination, ヒョーロン・パブリッシャーズ: 2012, pp184-205.
- 3) Kameya H, et al.: Characteristics of a New Flowable Composite “CLEARFIL MAJESTY ES Flow”. AADR/CADR Annual Meeting: Presentation ID 1156, 2014.

わが社の充填用コンポジットレジン開発の歴史

株式会社ジーシー 研究所
平野恭佑



1. 1970年代: グラスアイオノマー技術との融合

弊社における充填用コンポジットレジンの開発は、化学重合型の製品から始まっており、エポライト 100 は 1975 年に上市した製品である。その後、1980 年代後半より、光重合型の製品が主流となり、弊社のコア技術であるフッ素徐放性を有するグラスアイオノマー技術とコンポジットレジンとを融合させた、ユニフィルシリーズの開発に着手した。弊社のコア技術を活用し、酸性モノマーを必要としないフッ素徐放性能を付与したグラスアイオノマーフィラーを開発し、コンポジットレジンと同等の機械的性質を有した製品がユニフィル F ならびにユニフィル S である。

2. 2000年代: フロアブルレジンの、有機・無機複合フィラー技術の駆使

2000 年に入り、弊社からも発信していた MI コンセプトにも繋がり、コンポジットレジンによる直接修復の対象はより小さな窩洞が多くなり、これまでのペーストタイプでは窩洞への適合が困難となる懸念があった。それに対応すべく、ユニフィル S の技術を応用し、より小さな窩洞への適合を可能とするフロアブルタイプの製品が、ユニフィルフローならびにユニフィルローフローである。

それに加えて、新規の有機・無機複合フィラー HDR (High Density Radiopaque) フィラーを採用し、その中に無機微粉碎ガラスを高密度に充填することで、有機無機複合フィラー自体の硬さを向上させるとともに、コンポジットレジン全体の無機微粉碎ガラスの均一分

散化を図ることにより、フロアブルタイプでありながら従来臼歯用コンポジットレジンにも匹敵する耐摩耗性を実現したのがユニフィルローフロープラスである (図 1)。

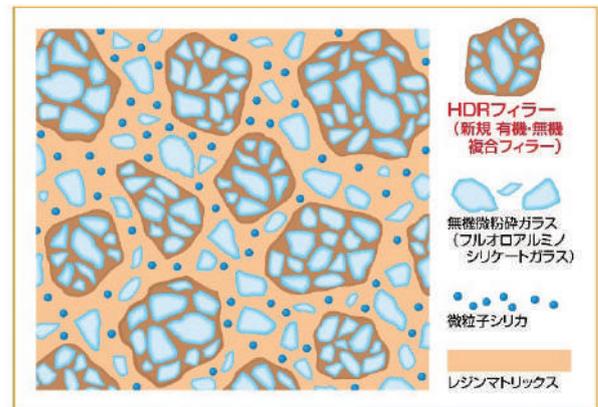


図 1 ユニフィルローフロープラスのフィラー構成

3. 2010年: 高密度分散ナノフィラーテクノロジー、インジェクタブルタイプの誕生
近年、粉碎加工技術の進歩に伴い、これまでのミクロンサイズより微細なナノサイズの粒子径をもつガラスフィラーの応用が歯科においても実用化されてきている。その大きい比表面積と小さな粒子径の高充填によるこれまでにない特性付与が期待されるが、その取り扱いが難しく、フィラー同士の凝集などを防ぎながらの均一分散が課題となっていた。

鋭意努力の結果、弊社独自のナノフィラーテクノロジーにより、ナノサイズの無機フィラーへの特殊なフィラー表面処理と、高密度均一分散技術により、ナノサイズの無機フィラーを均一・高密度に分散させること (図 2) で、今までにない面滑択性、「セルフシャイニング」効果 (図 3)、耐摩耗性、強度を実現さ

せ、フロアブルレジンの操作性とペーストタイプの強度を両立させた新しいインジェクタブルタイプが MI フィルである。その技術をベースにしたラインナップが MI フィリングシリーズ (MI フロー II, MI ローフロー, MI フィル, MI グレースフィル) である¹⁾。

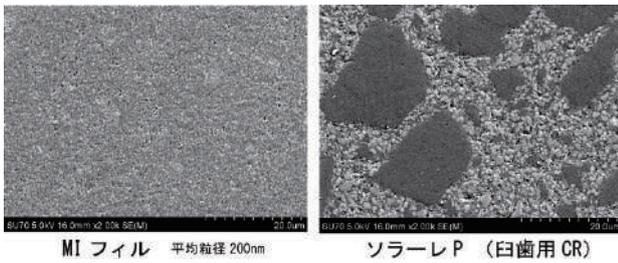


図2 MI フィル及びソラーレ P の SEM 画像

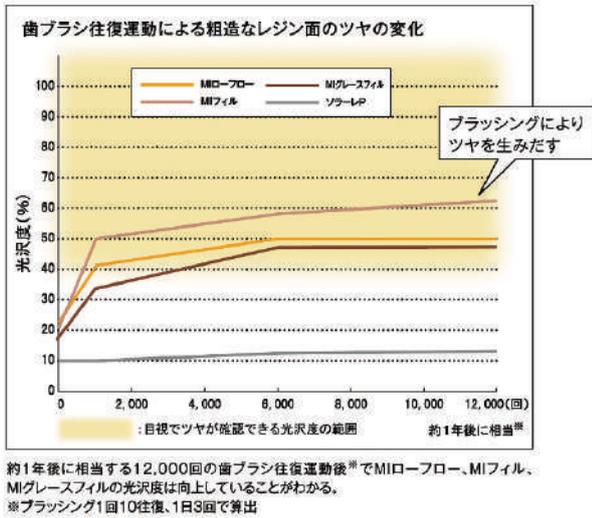


図3 「セルフシャイニング」効果

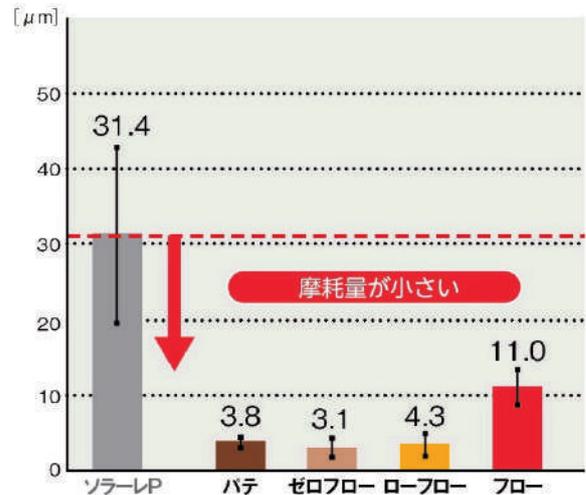
4. 2017年:快適な操作性のインジェクタブルレジシリーズへの進化

弊社独自のフィラー表面処理技術をさらに進化させた FSC (Full-coverage Silane Coating) テクノロジーと、マトリックスレジンの重合特性を高めた次世代のインジェクタブルレジンをラインナップしたのが、グレースフィルシリーズ (パテ/ゼロフロー/ローフロー/フロー) である (図4, 5)。ダイレクトアプリケーションの操作性を3種類のインジェクタブルレジと1種類のペーストレジ

ンにて実現し、特に形態を維持しつつ、流れるチキソトロピー性を付与したゼロフローによるレジコンテクニクが臨床の幅を広げる。キレが良く、糸引きを生じにくいペースト性状と、その細部まで操作性を追求したシリンジ設計、さらに先端を曲げやすく長い「エレファントニードル」を採用し、すべてのレジ修復治療への適用が行える製品である。



図4 グレースフィルシリーズ



試験方法: 研磨布を貼り付けた PMMA 基盤と硬化させたレジンを疑似食物 (PMMA の粉末とグリセリン) に介在させて、荷重 0.84MPa で、上下左右運動 10 万回後の摩耗量を測定。

図5 摩耗試験 (上下左右運動 10 万回後)

文献

- 1) 庄司拓未, 上野貴之, 熊谷知弘: 新規開発コンポジットレジにおける熱サイクル後の物性評価, 日本歯科理工学会誌 Vol.34 No.5: 352, 2015

松風社コンポジットレジン開発の歴史と技術革新

株式会社松風 研究開発部
中塚稔之



1. 国産初の修復材を製品化

1950年前後の日本は珪酸セメントやPMMA系即時重合レジンが歯冠用修復材として用いられ、それらは形成した窩洞に対して機械的に保持させるものであった。その後、エナメル質への接着技法の確立、コンポジットレジン(CR)の誕生とその硬化システム(化学重合⇒光重合)の変遷、そして接着性モノマーの開発と象牙質への接着という大きな技術革新がもたらされ、CRを用いた審美接着修復システムが臨床に応用されるようになってきた。弊社もこの世界的な技術革新の波に乗り、技術開発力を結集して、1985年に国産初の可視光線硬化型コンポジットレジン“ライトフィルA・P”を、さらに1992年には“ライトフィルIIA・P”を発売した。

2. 独自技術“PRG技術”と“GIOMER”

これらのCRを用いた修復技法により、歯質欠損部の形態的・機能的そして審美的な回復が可能となった。しかし、その一方で外科的処置を施したその周囲歯質から新しい疾患が起ることも否定できず、そのため修復物周囲の歯質を強化・保護して歯質の延命を助長するという生体機能性(バイオアクティブ効果)をCRに兼備させることが大きな技術課題であった。一般にガラスアイノマーセメント(GIセメント)はCRが有していない予防的な機能をもった「リビングマテリアル」として世界的に知られている。この機能はGIセメント硬化物中に存在するガラスアイノマー相(GI相)に起因している。このGI相の効果により、GI相中にトラップされた各種イオンが

外部周囲環境とのイオン濃度の平衡関係により、各種イオンの出入りが可逆的に起こることができる。弊社はこのGI相の特異的な構造に着目して、水の存在下で酸反応性フッ素含有ガラスとポリ酸を酸-塩基反応させ、あらかじめガラスフィラー中に安定なガラスアイノマー相を形成させる「PRG技術」を2000年に考案し、2種類のPRGフィラー(S-PRGフィラー&F-PRGフィラー)を開発した。そして、このPRG技術を応用した歯科材料の総称を「GIOMER」として提案し、他の歯科材料とは一線を画したバイオアクティブ効果¹⁾³⁾を有した歯科材料として様々な製品開発を展開してきた。

3. PRG技術を進化させたS-PRGフィラーの高機能化

一般にGIセメントはCRに比較して材料特性が脆弱であることが知られているが、これはGIセメント硬化物中のGI相の存在によるものである。そのため、S-PRGフィラー(図1)はガラスフィラー表層のGI相を多孔性シリカガラスである表面改質層で覆うことにより、GI相を構造的に補強した3層構造となっている。これにより材料特性の維持だけでなく、このフィラーに衝突した光を多方向に拡散させる光拡散性も発現させることができる。また、PRG技術の考案当時は出発原料ガラスとして一般にGIセメントに用いられるフルオロアルミノシリケートガラス(F-PRGフィラーに利用)を用いていた。しかし、S-PRGフィラーはGIセメントとイオン徐放において差別化を図り、さらに高機能化も図るために独自

開発の多機能性ガラス（フルオロボロアルミノシリケートガラス）を出発原料として用いている。これらの技術革新により、特徴的なマルチイオン徐放能を有した3層構造からなるバイオアクティブ新素材「S-PRGフィラー」が大きく進化を遂げた。そして2017年には長年の研究成果が実り、S-PRGフィラーのナノ化にも成功したのである。

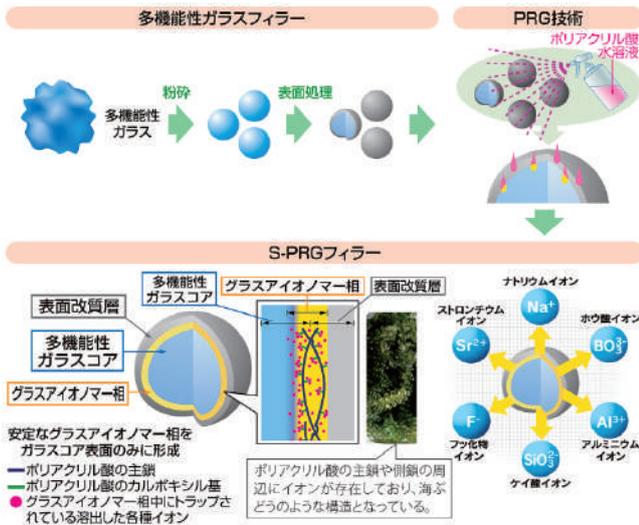


図1. PRG技術とS-PRGフィラー

4. S-PRGフィラーを応用した“ビューティフィルシリーズ”

弊社は光拡散性を有するS-PRGフィラーを応用して様々なCRを開発してきた（表1）。それらのCRはその光拡散性の効果により、背景色の影響を受けない優れた色調適合性を有しており、審美レジン修復に用いることができることから、“ビューティフィル”というワードを冠にした製品名の統一化を図っている。また、弊社のフロアブルCRは一定の方法による流動性の違いを製品名の種別に表示しており、中でも世界で初めて流れないフロアブルCR “ビューティフィルフロープラス F00（Flowが0 mm）”を開発し、日本だけでなく世界市場においても大きなインパクトを与えたものと思われる。

表1. S-PRG フィラー配合 CR 発売年表

ペーストタイプ	発売年	フロアブルタイプ
ビューティフィル	2000	ビューティフィルフロー
ビューティフィルII	2005	ビューティフィルオペカー
ビューティフィルEポステリア	2006	ビューティフィルフロープラス
ビューティフィルバルク	2009	ビューティフィルバルクフロー
ビューティフィルネクスト	2013	ビューティフィルキッズ
ビューティフィルキッズ	2014	ビューティフィルフロープラスX
ビューティフィルII LS	2015	
	2016	
	2017	

5. まとめ

近年、直接修復用 CR の技術革新が進歩し、その臨床応用においては問題が起こることはなく、CR の材料特性は成熟化してきている状況にある。その一方で外科的処置を施したその周囲歯質から二次的な疾患が発症して修復を繰り返すという修復サイクルが様々な速度で動いている現状も否定できない。その状況下からも、バイオアクティブ新素材 S-PRG フィラーを応用した GIOMER コンポジットレジン（ビューティフィルシリーズ）の臨床的な有効性・有用性が期待される。今後においても、弊社は学術的および臨床的な側面から使用して頂ける GIOMER 製品の創出を目指し、これらの開発に邁進していく所存である。

文 献

- 1) Miki S, Kitagawa H, Kitagawa R, Kiba W, Hayashi M, Imazato S: Dental Materials 32; 1095-1102, 2016.
- 2) Ito S, Iijima M, Hashimoto M, Tsukamoto N, Mizoguchi I, Saito T: J Dent 39; 72-79, 2011.
- 3) Yoneda M, Suzuki N, Hirofujii T: Pharmaceutica Analytica Acta J 6; Issue 3, 1000349, 2015.

わが社のコンポジットレジンの開発の歴史

株式会社トクヤマデンタル つくば研究所
秋積宏伸



弊社は化学技術を基盤とし、1983年に化学重合型のコンポジットレジシステム「パルフィーク」を製品化して以来、色調適合性や表面滑沢性などの審美性と理工学物性に優れたコンポジットレジンの開発を行っている。

コンポジットレジンは、無機フィラーとマトリックスを構成するアクリル系モノマーとを主要成分とし、重合開始剤、顔料および重合禁止剤などが配合されている。この中でも、構成割合の大きい無機フィラーの設計は、審美性、機械的強度、および耐久性を獲得するため、きわめて重要である。パルフィークペーストに充填している無機フィラーは、世界に先駆けて合成に成功した、粒子径がサブミクロン範囲のスーパーナノ球状フィラー（図）である。パルフィークの製品化から30年以上経過した現在も、弊社が提供しているコンポジットレジには、このスーパーナノ球状フィラーが配合されている。

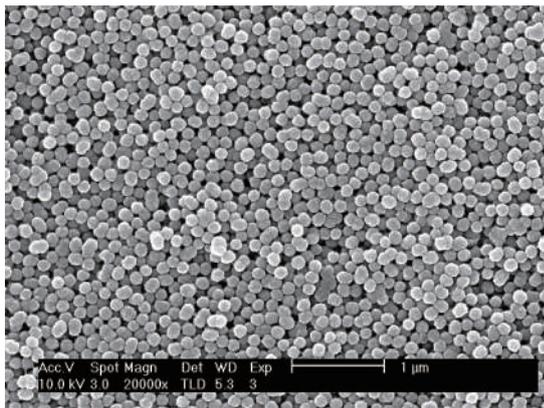


図 スーパーナノ球状フィラー

ここでは、弊社のコンポジットレジンの開発の歴史について、これまでの技術基盤、製品設計を交えて述べる。

弊社のコンポジットレジンの基盤技術である

スーパーナノ球状フィラーは、主原料の有機ケイ素アルコキシドと他種の金属アルコキシドを出発原料とするゾル・ゲル法というガラスの合成方法により製造されるが、有機ケイ素アルコキシドと金属アルコキシドの配合割合や反応条件を調整することにより任意にその粒子径と屈折率をコントロールすることが可能である。フィラーの粒子径に関しては、前述したゾル・ゲル法を用いて調製された粒子径がサブミクロン範囲のスーパーナノ球状フィラーを用いることで、充填率、圧縮強さ、表面硬さが高く、さらに表面光沢性に優れることがわかっている¹⁾。現在では、エックス線を透過しにくい元素としてジルコニアをシリカに加えたスーパーナノ球状フィラーを主として用いている。

その後、操作性の改善や作業時間の短縮化が可能な光重合型コンポジットレジ修復の歯科臨床への普及が急速に進んだため、弊社のコンポジットレジ開発は化学重合型から光重合型へシフトした。1985年に可視光重合型コンポジットレジ「パルフィークライト」、1986年にはエックス線不透過性を有する「パルフィークライトS」、1987年には屈折率を調整した約100 nmのスーパーナノ球状フィラーを充填したきわめて透明性の高い「パルフィーククリア」を製品化した。1990年には前述した屈折率制御の技術を利用して調製した種々の屈折率の異なるフィラーを組み合わせることで、硬化前後でほとんど透明性変化、色調変化がなく、歯質との色合わせが容易な「パルフィークエステライトペースト」を製品化した。この技術は、2004年に製品化した「エステライトΣ」、さらに2007年に製品化した「エステライトΣクイック」や近

年の審美意識の高まりに対応した審美修復用コンポジットレジんに継承されている。審美修復用コンポジットレジンの開発は 2005 年初頭から進め、2007 年に「エステライトプロ」を、2011 年に「エステライトオメガ」、2013 年に「エステライトアステリア」を製品化した。これら製品は、それぞれが色調、透明性、光学特性が異なるペーストを複数有するレイヤリングによる築盛法に対応したコンポジットレジンである。各製品に共通する特長は、前述したスープレナノ球状フィラーの屈折率制御の技術を最大限に活用し、シンプルなシェード構成を実現した点にある。

一方、弊社は国産初のフロアブルタイプのコンポジットレジン「パルフィークエステライト LV (ハイフロー、ローフロー)」を 2000 年に製品化した。これら製品には、屈折率の異なる 400 nm と 100 nm のスープレナノ球状フィラーを配合していることから、審美性を損なうことなく、さらに異なる 2 種類の粒径を組み合わせることによるフィラー充填率の向上、およびそれに伴う機械的強度の向上を達成したところに特長がある。2002 年には市場ニーズに対応するため、流動性を調整した「パルフィークエステライト LV (ミディアムフロー)」を製品化した。本製品を開発する上で培った流動性を制御する技術は、深化を続けながら現在の製品開発に受け継がれている。

また、2005 年には、弊社が独自に開発した光重合開始剤系である RAP (Radical Amplified Photopolymerization) テクノロジーを応用した「エステライトフロークイック」を製品化した。以降、この技術は 2009 年に製品化した同製品の高流動タイプの「エステライトフロークイックハイフロー」を初め、弊社製品の多くに応用されている。RAP テクノロジーは、1 分子のカンファーキノン (CQ) から一度に多くのラジカルを発生させることができるため、必要な光照射時間が、従来の 1/3 ですむばかりでなく、高い理

工学物性をも実現することが可能となった。また、一般的には重合活性とは相反する性質であり、実現が困難であった環境光 (デンタルライト下) に対する安定性との両立も可能となったことも優れた特長のひとつである。

最近では、特に欧米市場で普及が進んでいるバルクフィルタイプのコンポジットレジン市場に対応するため、2016 年に「エステライトバルクフィルフロー」、エステライトフロークイックシリーズの特長を継承し、操作性に優れる特長を有する「エステライトユニバーサルフロー (ハイ、ミディアム、スーパーロー)」を製品化している。これらには新しく開発したスープレナノ球状フィラーを含有する有機無機複合フィラーが充填されている。弊社は、これまでもスープレナノ球状フィラーを含有した有機無機複合フィラーを使用してきたが、その形状を“不定形”から“球形”にすることにより、審美性等の優れた特長を維持しつつ、さらに重合収縮応力を緩和する効果を有することを見出した。コンポジットレジンの重合時には、マトリックス成分の収縮に伴いフィラーの移動が生じるが、スープレナノ球状フィラー及び球形の有機無機複合フィラーは、その形状及び小さな表面積の効果により、粒子間及びマトリックスとの摩擦を減らし、お互いの動きを制限しにくいため、コンポジットレジン内部の収縮応力は分散されて、最大収縮応力は減少すると考えている。

弊社は、基盤技術であるスープレナノ球状フィラー、光重合開始剤および有機・無機複合化技術を用いて、優れた審美性と理工学物性を満足するコンポジットレジンを開発してきたが、さらなる基盤技術の深化、キーテクノロジーを開発することによって高機能化された優れた製品群を市場に提供したいと考えている。

文 献

- 1) 湯浅茂樹: 複合酸化物球状粒子フィラー. DE 128; 33-36, 1999.

わが社のコンポジットレジン開発

サンメディカル株式会社 研究開発部
土川益司



1. はじめに

1960年代半ばに化学重合タイプとして誕生したコンポジットレジン、1970年代後半には可視光線による光重合タイプと進化を遂げて現在に至っている。そして、コンポジットレジン進化に合わせて歯質に対する接着技術が飛躍的に進歩し、近年の歯科治療において、コンポジットレジン修復は必要不可欠な存在となった。

しかし、近年の歯科治療では歯蝕原因菌によらない歯質表層の損失などを **Tooth wear** と称し、第三の歯科疾患として数えられるようになった。**Tooth wear** の症例は、歯頸部や切端部、咬合面などの複雑で過大な応力がかかる部位が多く、従来のボンディング材と光重合型コンポジットレジンを用いた修復法では、口腔内の応力に耐えきれず、脱落や破折などの問題が指摘されており、接着耐久性と靱性の高い修復材料の開発が望まれている。

2. わが社のコンポジットレジン

わが社におけるコンポジットレジン開発の歴史は比較的浅く、国内市場においては1999年に開発した前歯部用コンポジットレジン「メタフィルC」が初めての製品となる。

その後、2000年代に入ってフロアブルコンポジットレジン「メタフィルFlo」(2001年)、前臼歯部用コンポジットレジン「ファンタジスタ」(2009年)を開発し、近年では裏層用フロアブルコンポジットレジン「バルクベース」(2013年)、「バルクベースハード」(2016年)、接着性充填材「ボンドフィルSB」(2011年)、「ボンドフィルSBプラス」(2017年)を開発した。

本稿では、これら製品群の中から、近年増加傾

向にある **Tooth wear** 症例などへの適用を考慮して開発した「ボンドフィルSB」および「ボンドフィルSBプラス」について紹介する。

3. スーパーボンドからボンドフィルSBへ

「スーパーボンド」(4-META/MMA-TBB系レジン)は、1982年に矯正用接着材「オルソマイトスーパーボンド」として誕生し、基本設計を変えことなく35年が経過した現在も矯正はもとより、補綴修復、保存修復、口腔外科など広範囲に用いられている。このように、35年が経過してもなお広範囲で用いられ続けている要因は、重合開始剤であるTBB(トリ-n-ブチルボラン)の働きが大きく起因している^{1,2)}。

そのTBBの最大の特長は、水や空気存在下から重合が開始されるという点であり(図1)、すなわち完全乾燥が困難な歯質界面においても確実に重合するため、長期的に安定した接着強さと辺縁封鎖性を発揮し、良好な臨床成績を残していると考えられる。

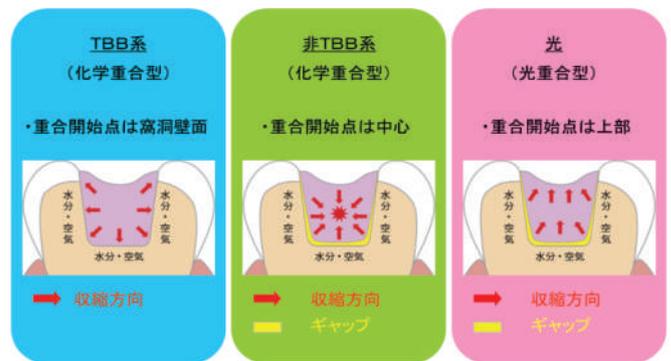


図1 接着性レジンの重合開始剤の特性

Tooth wear 症例などの過酷な口腔内環境においても優れた性能を発揮するためには、この「スーパーボンド」の性能を引継ぐことこそが重要

と考え、化学重合型の自己接着性コンポジットレジン「ボンドフィル SB」を開発するに至った。

4. ボンドフィル SB について

「ボンドフィル SB」は、「スーパーボンド」の技術を発展させ、TBB の優れた特性を継承した化学重合型の自己接着型コンポジットレジンである。TBB の特性により「スーパーボンド」と同様に空気や水の存在下でも確実に重合するため、高い接着性と辺縁封鎖性を発揮する。また、アクリルレジン特有のしなやかな物性を有しているため、複雑な外部応力を吸収・緩和することが可能となる。さらに、「ボンドフィル SB」では、金属やセラミックスを伴う窩洞にも強固に接着封鎖できるだけでなく、充填材としての耐久強度を向上させるため、反応性有機質複合フィラーを配合している。そのため、しなやかな物性に加え、表面硬度や機械的強度が高まり、対合歯にやさしい適度な耐摩耗性を実現した。

これらの特性を兼ね備えた「ボンドフィル SB」は、従来のボンディング材と光重合型コンポジットレジンを用いた修復法では困難であった症例に対しても理想的な治療を可能にする修復材料である³⁾。

5. ボンドフィル SB からボンドフィル SB プラスへ

2011 年の発売以来、「ボンドフィル SB」は Tooth wear 症例などに用いられてきた。しかし、化学重合型開始剤 (TBB) を用いているため、硬化時間の長さが唯一の欠点として指摘されることが多かった。そこで、TBB 系材料として初となるデュアルキュア化に着手し、誕生したのが「ボンドフィル SB プラス」(図 2) である。

「ボンドフィル SB プラス」は、「ボンドフィル SB」の性能をすべて継承し、硬化時間のみを短縮した。そして、このデュアルキュア化によって「ボンドフィル SB プラス」は、「ボンドフィル SB」に比べて、形態修正までの待ち時間を 3 分短縮することができたことによりチェアタイ

ムの短縮が可能となった⁴⁾。



図 2 ボンドフィル SB プラス

6. まとめ

歯科材料は日々進化しているが、また同時に歯科疾患も人々のライフスタイルなどの多様化から変化しており、それぞれの疾患に応じた歯科材料の選択が必要となっている。

そのような多様化する現在の歯科疾患に対応するため「ボンドフィル SB」(現:「ボンドフィル SB プラス」)を開発した。しかし、その原点は 35 年前に発売した「スーパーボンド」であり、本記念誌のテーマである「温故知新」から生まれた材料と考えている。

そして、今後も多様化する歯科医療に貢献すべく、新しい製品の開発に努めていきたい。

文 献

- 1) 増原英一, 小嶋邦晴, 木村 正: 歯科用即時重合レジンの研究 (第 2 報) メタクリル酸メチルの重合におけるアルキルボロン触媒の効果. 歯材研報 2; 368-374, 1962.
- 2) 今井庸二: 歯科におけるトリブチルボランを重合開始剤とする MMA レジンに関する研究. 生体材料工学研報 37; 4-15, 2003.
- 3) 中村光夫, 山本憲廣, 松村英雄: TBB 系接着充填材 ボンドフィル SB の臨床. 日歯評論 821; 85-90, 2011.
- 4) 中村光夫, 安田 登: 自己接着型コンポジットレジン「ボンドフィル SB プラス」の臨床. アポロニア 21 387; 26-29, 2017.

樹脂含浸層の形成によるエナメル・象牙質接着

東京医科歯科大学名誉教授
中林宣男



歯科治療において「接着」の機能がどのような利点を生み出すかが十分に認識されていない頃、4-META を MMA-TBB レジンに配合してエナメル質、象牙質および歯科合金に対する接着特性を検討していた。樹脂含浸層の形成はその研究の中での発見であり、物体同士を接触させる際に生じる隙間を埋める「合着」という治療法のなかに存在した。4-META で代表される機能性モノマーを、象牙質との相互作用の強い重合開始剤 TBB を使用しない接着材料に配合させることによってマイクロリーケージ防止のためのシール効果を明確にしようと執筆した文献¹⁾をレビューしながら、そこに記載した樹脂含浸層による歯質接着に関する内容を見直したい。

スーパーボンド²⁾についてはすでに多くの論文によって樹脂含浸層の特性を明らかにしていた。ケミエース¹⁾は TBB および PMMA を使用しない 4-META/MMA レジンであり、スーパーボンドの操作性を改善する目的で開発し、別途考案したモノマーと共重合可能な有機複合 TMPT フィラーを採用した粉液タイプのレジンセメントであった。合着セメントとしての諸物性はリン酸亜鉛セメント、ガラスアオイオノマーセメント、カルボキシレートセメントと比較して遜色なく、崩壊率は著しく低かった。これまで通り、機械的嵌合維持形態を整えた支台歯には十分な特性と予測され、それに 4-META を配合させて接着機能が付与されれば鬼に金棒であると考えた。歯質および歯科合金に対する接着強さは当時においては十分に高いものであったからである(表 1, 2)。

表 1 ケミエースの歯質に対する接着強さ

エッチング液	エナメル質 (kgf/cm ²)	象牙質 (kgf/cm ²)
65% リン酸	91	48

37°C 水中1日浸漬後

表 2 サンドブラスト処理を行った各種合金に対するケミエースの接着強さ

合金	接着強さ (kgf/cm ²)
金合金タイプ I	77
金合金タイプ IV	104
12%金銀パラジウム	99
銀	73
ニッケル-クロム	103
コバルト-クロム	105

37°C 水中1日浸漬後

ケミエースと歯質の接着界面を精査し、樹脂含浸歯質が生成していることを確認した。

エナメル質においては、リン酸でエッチングされた歯質界面には走査電子顕微鏡 SEM では、強酸である塩酸にも溶解しないエナメル質構造を有する部分が見出された。この樹脂含浸エナメル質はスーパーボンドの場合ときわめて近似している。

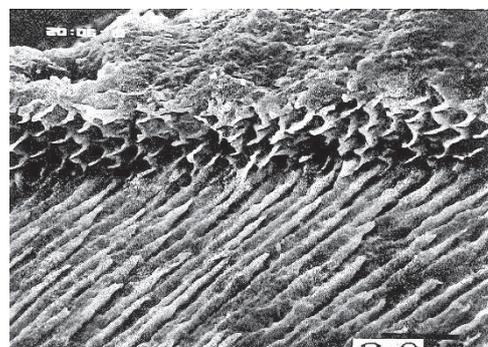


図 1 ケミエースでエナメル質上に生成したレジントグ

図 2 にエナメル質に対するスーパーボンドの接着想像図を示す²⁾。ケミエースも同じと解釈できる。エナメル小柱の隙間にできた微細なレジクタグの先端部にはエナメル質由来のヒドロキシアパタイトが含有されていた。

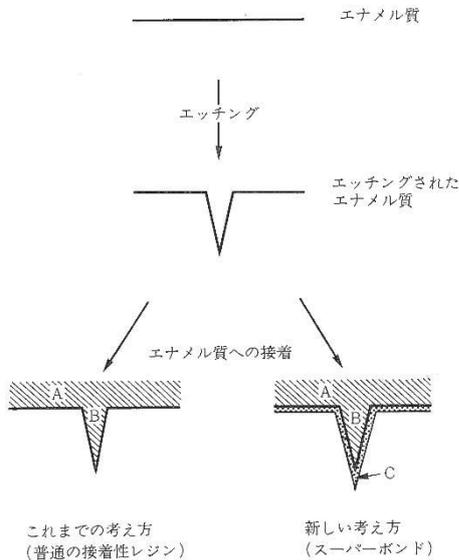


図 2 エナメル質に対するスーパーボンドの接着想像図

A: 接着性レジン, B: 生成したタグ
 C: エナメル質とスーパーボンドが混ざりあったハイブリッド層

一方、象牙質とケミエースの接触した部分の SEM 像から、樹脂含浸象牙質が形成されたと報告した。スーパーボンドとは特性が明らかに違うと認識しながらも SEM 像の形態が近似していた (図 3)。

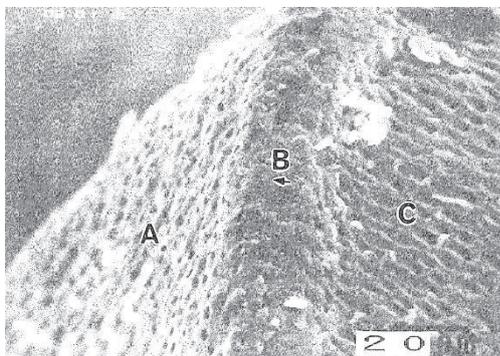


図 3 ケミエースで生成した樹脂含浸象牙質
 A: 象牙質接着面, B: 樹脂含浸象牙質
 C: HCl で脱灰された象牙質

解析が進んだ現在では、この樹脂含浸象牙質は、スーパーボンドで形成されたものと比較して不十分な特性であると簡単にわかる。すなわち、リン酸エッチングによって深く脱灰した象牙質表面からわずかの深さにしかレジンの拡散がなされていなかった。その下の脱灰コラーゲンが収縮した構造体を含んだものと一体化して樹脂含浸象牙質であるかのような層をみせたのであった。後年になって、スーパーボンドとケミエースの象牙質接着の相違が明確になっていくのだが、樹脂含浸象牙質は接着材料によって特性の異なることも知らされた、その貴重な SEM 画像となったのである。

樹脂含浸層の特性が違うという認識から、新しいボンディング方法を生み出したいという思いを強くもつに至ったことを記憶している。幸いにして後年、セルフエッチングボンディング材を生み出す機会も得た³⁾が、「臨床的に意味深い樹脂含浸層の特性とは何か? 接着材料の特性とはどうあるべきか?」を突き詰めていく研究を続けながら、「過去に培われてきた臨床的常識を捨ててはいけない」という注意も使用者に発信してきたことに悔いはない。口腔内での使用は材料、特に接着材料においては厳しい条件であることを忘れないでほしい、という言葉で本稿を終わりたい。

註: 図表はすべて文献 1, 2 より許可を得て転載
 文 献

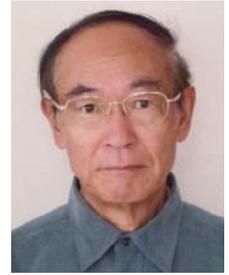
- 1) 中林宣男: レジン系接着材の特性 (3) ケミエース. 合着, デンタルダイヤモンド: 東京, 1984, pp120-127.
- 2) 中林宣男: レジン系接着材の特性 (1) 4-META/MMA-TBB. 合着, デンタルダイヤモンド: 東京, 1984, pp86-93.
- 3) 山本隆司, 荒田正三, 大槻晴夏, 渡辺昭彦, 中林宣男: 薄膜セルフエッチングボンディング材の接着界面の SEM と TEM 観察. 接着歯学 21: 129-139, 2003.

クリアフィルライナーボンドⅡの開発

元クラレメディカル(株)※

山内淳一

(※現 クラレノリタケデンタル(株))



(株)クラレでは1978年に歯質接着性コンポジットレジン「クリアフィルボンドシステム-F」を上市以降、接着性の向上を目指してMDPを用いた「クリアフィルニューボンド」および「クリアフィルフォトボンド」を開発した。これまでリン酸によるトータルエッチングを踏襲してきたが、東京医科歯科大学・細田裕康教授によりリン酸エッチングは象牙質のコラーゲン線維へのダメージが強いため、マイルドなエッチング指向へと検討が進められ、クエン酸に塩化カルシウムを加えたマイルドなエッチング材(CAエイジェント)を開発した。さらに、サリチル酸誘導体モノマーを配合したSAプライマーに加え、低粘度レジンライナーとしたクリアフィルライナーボンドを細田裕康教授と共同で開発した(1991年発売)。それにより象牙質に対する接着強さはエナメル質と同等の高い値が得られたが、エッチング、プライマーおよびボンディングと操作が3ステップで、ライナーまで含めると4ステップと操作性が課題として残っていた。

そこで、同時並行的に操作を簡略化することを目指し、リン酸モノマーによるエッチング効果に着目した。クリアフィルボンドで酸エッチングなしで人歯象牙質に2.5 MPa、クリアフィルニューボンドでは6.9 MPaの接着強さが得られることは過去の研究で認識していた(表1)¹⁾。

表1 無処理による接着強さ(MPa) (人歯)

試料	エナメル質	象牙質
クリアフィルボンド	3.4	2.5
クリアフィルニューボンド	6.9	6.9
エナメルボンド(米国)	0.0	0.8

クリアフィルニューボンドではSEMによるエッチングなしでの歯面(人歯)の界面観察を行い(図1¹⁾)、塗布後アセトンにて洗浄後、スミア層はかなり除去されていることがわかった。これはリン酸モノマーにより歯質が脱灰され、モノマーが微細組織に浸透しているものと推測した。この認識がセルフエッチングの発想に繋がったと考えている。



図1 クリアフィルニューボンド塗布後のSEM像(左図;象牙質 右図;エナメル質)

1988年頃からセルフエッチングの基礎的検討を開始し、リン酸モノマーとしてPhenyl-PとMDPの比較から行った。当時は重合触媒の安定性からA液とB液の2液形態で、ライナーボンドで採用したサリチル酸誘導体モノマーも加え、コンディショナー(セルフエッチングプライマー)の最適組成の検討を行い、初期の接着強さ、サーマルサイクル後の接着耐久性からpHの低いPhenyl-Pの方が好ましく、最終的にPhenyl-Pをベースにした組成(pH=1.4)を選択した。ボンディング材は1液の形態でMDPをベースとした最適組成を決定した。試作品の段階でのコード名をKB-100として外部評価を開始し、1993年11月にクリアフィルライナーボンドⅡの商品名で発売した。

最初に、東京医科歯科大学・細田裕康教授に試作品KB-100を紹介し、ライナーボンドを発売

して間もない頃で戦戦恐恐の気持ちであったが、快く受け入れて戴いた感激を今でも忘れない。1993年に日本歯科理工学会と Academy of Dental Materials とのジョイント国際学会で、共同で New Bonding System として学会発表を行った²⁾。

コンディショナーは歯質の脱灰を抑制することが重要であったので、Ca イオン電極にて処理後の Ca 脱灰量を測定した結果を表 2²⁾に示す。従来の 40%リン酸に比べて著しく脱灰が少なく、ライナーボンドで採用した CA エイジェントよりも脱灰が抑えられていることがわかった。

表 2 コンディショナーの Ca 脱灰能($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

試料	エナメル質	象牙質
40%リン酸	835	356
CA エイジェント	157	134
コンディショナー	116	65

SEM により歯面（人歯）をコンディショナーで処理後、アセトンにて洗浄した後の界面観察の結果を図 2²⁾に示す。

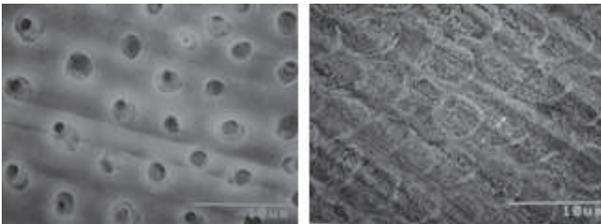


図 2 コンディショナー塗布後の SEM 像
(左図；象牙質 右図；エナメル質)

象牙質ではスメア層は完全に除去され、象牙細管も開管していた。エナメル質は切削跡が残る程度でスメア層はほぼ除去されていた。

歯質に対する初期接着強さおよび長期耐久性もライナーボンドと同等以上得られることを確認し、操作を簡略した基本 2 ステップのクリアフィルライナーボンド II を完成した（図 3）。

クリアフィルライナーボンド II に続いてデュアルキュア型 of クリアフィルライナーボンド



図 3 クリアフィルライナーボンド II

II Σ を 1998 年に発売した。この時、再度組成を見直し、リン酸モノマーとして MDP を採用した。さらにプライマーを 1 液にして操作の簡略化を進めたクリアフィルメガボンド（1999 年発売、海外名：CLEARFIL SE BOND）は接着材のゴールドスタンダードとして世界中に広く普及し、セルフエッチングを不動の技術として定着させた。今日では 1 ステップ型へと発展を遂げ、一層その重要性が認識されている。また、セルフエッチングはレジンセメント「パナビア 21」の ED プライマーでも採用され、最新の「パナビア V5」のトゥースプライマーへと踏襲して、歯科治療に不可欠な技術として発展を続けている。

終わりに、大学によるセルフエッチングの研究に関して、昭和大学歯科保存学教室の伊藤和雄先生等のグループ³⁾および日大松戸歯学部歯科理工学教室の早川徹先生（現 鶴見大学教授）等のグループ⁴⁾により、1988 年に一早く学会報告が行われていたことを付記しておく。

文 献

- 1) Omura I, Yamauchi J and Wada T : A new dentin-bonding agent and its adhesive properties. J Dent Res 64; 244, 1985.
- 2) Yamauchi J, Nishida K, Wada T, Hosoda H : Development of a new bonding system. Trans of Second Internat Congr on Dent Mater. Abstract #P-115, p253, 1993.
- 3) 長谷川篤司, 真鍋厚史 他 : Self Etching Primer の検討. 接着歯学 6; 129-130, 1988.
- 4) 伊藤和雄, 早川徹 他 : Dentin Primer の現状について. 接着歯学 6; 187-194, 1988.

コンタクトキュア技術の開発

株式会社トクヤマデンタル つくば研究所
福留啓志

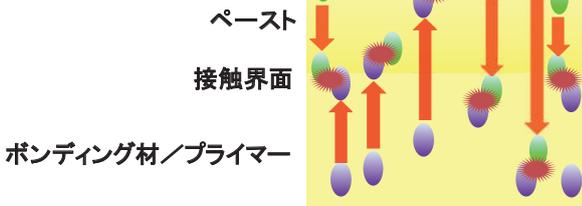


1. コンタクトキュア技術の特長

コンタクトキュア（接触重合）技術とは、ペーストとボンディング材またはプライマーとの接触により、接触界面の重合を即時に高度に進行させる技術である。したがって、当技術を応用した製品は、接着操作完了後、短時間で高い接着強さを示す。

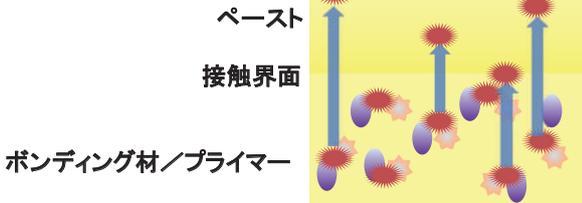
コンタクトキュア I 型

双方の化学重合開始剤が移動することで重合開始



コンタクトキュア II 型

ラジカルが移動することでペーストが重合開始



コンタクトキュア技術は、下記二つの類型に分類できる。

I 型：ボンディング材、ペーストに化学重合開始剤成分を振り分け、混和層の生成や開始剤成分の移動により、コンタクトキュアが開始される。ボンディング材およびペーストは、特定の組合せでなくてはならないが、1 ボトル 1 ペーストの設計が可能である。

II 型：ボンディング材にすべての化学重合開始剤成分を添加し、酸素による重合阻害により未硬化であった部分がペーストと接触すると酸素が遮断され、重合が開始される。ボンディング材中で

生じたラジカル種が移動し、界面近傍のペーストを重合硬化させる必要があるため、高活性な化学重合開始剤が必須である。組み合わせるペーストの種類を選ばないが、1 ボトルの設計は困難である。

2. コンタクトキュア技術の開発について

当社は臨床上の課題を解決するために様々な技術、製品を開発してきた。その中でもコンタクトキュア技術は世界に先駆けて確立し、製品に適用してきた。コンタクトキュア技術の開発について、関連製品を交えて説明する。

コンタクトキュア技術の開発は、化学重合開始剤の開発と密接に関連している。しかしながら、その開発の歴史は意外にも化学重合型の材料ではなく、1999 年に上市した光重合型のボンディング材「ワンナップボンド F」（後継品「ワンナップボンド F プラス」）から始まっている。

「ワンナップボンド F」は 2 ボトル 1 ステップ型、光重合型のボンディング材であり、ボレート、増感剤を含有している。光照射を受けた増感剤がボレートの分解を引き起こし、高活性なボランが生じて、ボンディング材が重合硬化する¹⁾。

さらに、2001 年に上市した PMMA 系レジンセメント「トクヤママルチボンド」の開発においてボレート技術を応用した化学重合開始剤技術 BoSE テクノロジー（Borete Self-Cure テクノロジー）を生み出し、2008 年に上市した PMMA 系レジンセメント「トクヤママルチボンド II」の開発において、化学重合開始剤技術を深め、BoSE テクノロジーを進化させてきた^{2,3)}。

ボンディング材の開発においては、当社を含めた各社が第 7 世代の 1 ボトル 1 ステップ型ボン

ディング材の開発を進める中、当社はさらに次の世代のボンディング材を模索していた。次の世代の性能として、臨床上の煩雑さを緩和する「光照射レス」が相応しいと考え、検討を行った。しかし、光照射レスを達成するための技術開発は簡単ではなかった。硬化していないボンディング材層は、コンポジットレジン (CR) 充填時の圧力や CR 硬化時の収縮に耐えられず、開発は難航した。これらの課題を一つ一つ解決する中で、収縮応力に耐えうる技術として「コンタクトキュア」を発想した。これまでの製品開発によって培ってきた化学重合開始剤技術を基に、プライマー中に触媒、CR 中に高安定性の過酸化物を配合し、I 型のコンタクトキュア技術が完成した。さらに高接着性モノマーの 3D-SR (3 Dimensional Self-Reinforcing) モノマーを配合し、2012 年に 1 ボトル 1 ペーストの接着充填キット「プライムフィルフロー」、2013 年に「プライムフィルローフロー」が完成した。CR 充填直後にプライマーと CR の接触界面から重合が進行するため、プライマーおよび界面近傍の CR は光照射前には硬化している。これにより、CR が硬化する際に生じる重合収縮応力の影響を最小限に留め⁴⁾、従来の充填修復システムと比べて飛躍的に向上した窩洞適合性を達成するに至った。そして、光干渉断層計 (OCT) によって当製品の窩洞適合性を評価して頂いていた東京医科歯科大学の田上順次教授から、有用な技術の一つとしての評価を受け、「コンタクトキュア」という用語を頂いた。

一方で、「プライムフィル」で採用した I 型コンタクトキュアは、専用のプライマーと専用のペーストの組合せが必要であるため、汎用性の点で課題があった。そこで、汎用性の高い II 型コンタクトキュア技術を開発すべく、検討を行った。当技術の開発には、これまでにない程の高活性な化学重合開始剤が必要であったため、これまでの化学重合開始剤に関する技術の結集を図った。ボレート、触媒、高安定性過酸化物、3D-SR モノマー

を適切に組み合わせ、これらを 2 ボトルに振り分けることにより、2014 年に光照射レス、II 型コンタクトキュアのボンディング材「エステリンク」が完成した。「エステリンク」は、そのコンタクトキュア技術により幅広いレジン材料の接着に使用でき、CR 充填に用いられることはもちろん、光の届きにくい根管充填にも非常に有用である。

上記コンタクトキュア技術の開発と同時に、当社は「ユニバーサル化」技術の開発も進めており、2012 年には「トクヤマユニバーサルプライマー」を製品化していた。双方の技術を融合、深化させることで 2017 年に光照射レス、II 型コンタクトキュアのユニバーサルボンド「ボンドマーライトレス」を完成させるに至った。当製品は、別途アクリベーターなどを必要としない真のユニバーサルボンドであり、シンプル、スピード、信頼を臨床に提供している⁵⁾。

以上のようにコンタクトキュア技術が臨床に提供する価値は大きい。当社のコンタクトキュア技術を応用した製品を是非手に取って頂き、その有用性を大いに感じて頂けたら幸いである。

文 献

- 1) 小栗 真, 木村幹雄, 風間秀樹: トクヤマデンタルの誇る接着技術. 接着歯学 22; 50-55, 2004.
- 2) 百々海 歩, 松重浩司, 風間秀樹: トクヤマデンタルのレジンセメント開発コンセプト. 接着歯学 28; 93-96, 2010.
- 3) 稲木喜孝, 平田広一郎, 木村幹雄, 風間秀樹: 接着性レジンセメントの開発と今後の展望. 接着歯学 30; 24-27, 2012.
- 4) 黒川弘康, 利根川雅佳, 飯野正義, 古宅眞由美, 白土康司, 山路 歩, 坪田圭司, 安藤 進, 宮崎真至: 試作接着システム (LLB-2) の基本的接着性能. 接着歯学 29; 77-83, 2011.
- 5) 遠山佳之, 五味治徳, 小西 尚, 高橋秀人: 新接着材料「ボンドマーライトレス」. 日歯評論 77; 133-137, 2017.

金属床用接着性レジンの開発

歯科医院 キャビネ・ダンテール御茶ノ水
安田 登



それは昼休みのほんのわずかな会話からスタートした。東京医科歯科大学大学院を修了し、歯学部の部分床義歯学講座に入局して1年程経過した頃だったと思う。私が日本の接着歯学の祖として知られる増原英一先生の門下生であることを知った松元誠先生(当時助教授)からこんな質問を受けた。

「安田君、コバルトクローム (Co-Cr) 合金に付く接着材ってある？金属床義歯に使う Co-Cr と床用レジンが付かなくて、結合面(フィニッシュライン)から汚れが入り込んだり、場合によってレジンを剥離したり、破折してしまうこともあるんだよ。なんとかならない？」

「よく分かりませんが、増原先生に聞いてきます」と私。早速に恩師の増原先生のところに出かけて行った。

「よし分かった、専門家を呼んであげよう」と増原先生は接着材を専門に扱っているメーカーの研究者を呼び寄せ、相談に乗ってもらった。

「いやあ、簡単ですよ」と研究者は2つ返事で承諾し、試料片を持って帰った。簡単といった割にはなかなか返事が来ず、それなりの接着材を持ってきた時にはすでに1か月は経過していた。喜び勇んだ私はすぐに実験室で接着試験を始めた。

「おお、よくついたぞ。これなら大丈夫だ」と思ったのはわずか24時間だけであった。口腔内は常に水分で満たされているが、頂いた試作品は水中で24時間を経過するとあっけなく剥離してしまうのである。それではと、さらに新しい試作品を2つ、3つ試験したが、結果は同じであった。挙句の果ては接着材メーカーの研究者が「水がなければよく付くんですけどねえ」と言った

きり、研究は止まってしまった。

意気消沈していた私は中林宣男先生(当時助教授)に相談した。大学院時代に実験、論文作成などの研究のすべてを指導して頂き、私にとっては恩師中の恩師であると言っても過言ではない。当時は機能性モノマーを次々と開発し、世界中の歯科用接着材は中林なくしては開発できないとさえ考えられていた。

「ノボル、悪いけど忙しくてそちらに手を染める時間がない。あと10年、そして10人の優秀なアシスタントを用意してくれればすぐに作ってあげるよ」と、断られたのか、引き受けられたのか分からない返事を頂いた記憶がある。

さてさて、10年待つかと、開発をあきらめかけていた私に光を投げかけてくれたのが竹山守男氏(元サンメディカル)である。当時三井石油化学(現在三井化学)から東京医科歯科大学医用器材研究所に出向し、中林先生のもとで接着材の研究を行っていたが、私の窮状を見かねたのか一つの試作品、仮に試作品Sと名付けておくれ、を渡してくれた。当時は矯正歯科で使用されるダイレクトボンディング(DBS)材の開発が盛んに行われていて、歯科用の接着材と言えばまずはDBS用であった。実はこの試作品Sが後のスーパーボンドになるのだが、まだその時は誰もそれに気が付いていなかった。むしろ、他の試作品に比較してやや吸水性があるとのことで評価はそれ程ではなく、お蔵入りになる可能性もあった。

なぜ竹山氏が私にその試作品Sを試してみたらと言ったのかは、エナメル質はもちろん、DBSで使用されていたステンレス製のブラケットにも強い力で接着することが判明していたからで

ある。ステンレスに付くのなら Co-Cr にも付くのではと感じたからだそうである。勇んで試験を行った結果、なんともすごい値の接着強さで付き、さらに長期間水中保存していても、接着強さが低下することはほとんどなかった。この結果は私を飛び上がらせ、その後の金属床用接着性レジン開発に導いてくれた (図 1, 2)。

金属床用接着性レジン登場は松元誠先生が期待したフィニッシュラインの結合を強固にしたことはもちろん、それまで不可能と考えられていた金属床義歯へのリライニングをも可能とすることができた (図 3, 4) 1,2)。また、新しく開発された接着材が歯質のみならず金属にも強固に結合できるということから、義歯の分野だけではなくクラウンブリッジの分野にまで発展し、接着ブリッジという歯質削除の少ない修復法が開発されたことも記しておこう。



図 1 接着性のないレジンを使用するとフィニッシュラインから染色剤が侵入する(色素侵入試験)



図 2 接着性床用レジンを用いるとフィニッシュラインからの色素侵入は生じない(色素侵入試験)



図 3 適合が不良となり何らかの処置が必要となった義歯



図 4 金属接着性床用レジンでリラインを行った症例

文 献

- 1) 安田 登, 佐々木三男, 茂木知治, 松元 誠, 藍 稔: Co-Cr 系金属床義歯の Finishing Line における金属とレジン結合状態について 第1報 Finishing Line の断面形態が色素侵入に及ぼす影響. 補綴誌 22; 521-524, 1978.
- 2) 安田 登, 佐々木三男, 茂木知治, 中林宣男, 藍 稔: Co-Cr 系金属床義歯の Finishing Line における金属とレジン結合状態について 第2報 新しい接着性レジンモノマー4-META の Finishing Line への応用. 補綴誌 22; 525-530, 1978.

義歯床用裏装材の開発

株式会社トクヤマデンタル
小栗 真



1. はじめに

有床義歯治療においては、義歯装着後の顎堤の吸収による義歯床粘膜面と床下粘膜との適合性が低下した場合の対策として、通常、義歯床用裏装材を用いた裏装（リライン）が行われる。裏装には、患者の口腔内で直接、筋圧形成などを行って裏装する直接法と、患者の口腔内で印象採得等を行った後、義歯を預かり歯科技工所等で裏装する間接法がある。直接法はチェアーサイドで完了するため、患者から義歯を預からなくても良いという長所の反面、重合レジンによる刺激や発熱感といった短所があった。一方、間接法では口腔外で硬化させるためレジンによる刺激は少ないという長所があるが、患者から義歯を預かる必要があり、技工所での操作も煩雑であるという短所があった。

2. 裏装材の開発

トクヤマデンタルでは、低刺激、低臭気、低硬化発熱を目標に、従来のメチルメタクリレートを使用しない常温重合レジン型の硬質裏装材の開発を行い、1988年にトクソーリベースを発売した。これにより直接法による裏装が簡便にできるようになり、広く臨床で使用されるようになった^{2,3)}。その後、トクヤマリベースⅡ（2002年）、トクヤマリベースⅢ（2016年）と操作性や硬化性をさらに改良している。

また、患者の高齢化に伴い、極度な骨吸収に伴う骨縁形態の鋭利化や粘膜の著しい損傷等の症例では、一般的なアクリル樹脂製の硬い義歯では痛みを生じて満足な咀嚼を得ることが難しい。そこで、失われた粘膜組織の回復を目的に軟質裏装材が多用されるようになった。軟質裏

装材は素材によってさまざまな製品がある。粘膜調整材も広義では軟質裏装材の一種とされているが、長期耐久性を目的とした軟質裏装材は1990年代半ばに発売されたシリコーン系のものが現在は主流となっている。トクヤマデンタルにおいても、シリコーン系の軟質裏装材、トクヤマソフトリライニング（1995年）、ソフリライナー（1998年）、ソフリライナータフ（2003年）を発売している。シリコーン系の最大の特長は、シリコーンゴム素材がもつ軟らかさが長期にわたって持続し、かつ耐久性に優れる点である。また、シリコーンの組成を変えることにより複数の軟らかさの製品を準備しているため、症例に応じて使い分けることができる。

3. 義歯床との接着

裏装材に求められる性能としては、操作性、強度、研磨性、耐久性などが挙げられるが、義歯床との接着性も重要な性能のひとつである。一般的なアクリル樹脂製の義歯床の場合、同じ素材であるアクリル樹脂からなる硬質裏装材との接着機構は図1のようになる。義歯床表面に塗布したプライマーが表面を一層溶解させ、樹脂の分子間の絡みを緩める。次いで硬質裏装材ペーストを盛りつけると、粗になった義歯表層に対して、ペーストが入り込み硬化することで接着力が発現する。

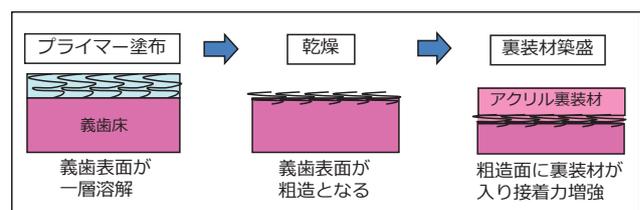


図1 アクリル系硬質裏装材の接着機構

ところがシリコン系裏装材の場合は、義歯床のアクリル樹脂に対して水と油のような関係にあるため、シリコンペーストが義歯床表面に入り込めず接着力を発現できない。そこでトクヤマデンタルではプライマー中に独自の接着成分を加えている(図2)。これは、単一分子内にアクリル分子鎖とシリコン分子鎖を併せもつ構造を有している。接着成分中のアクリル分子鎖が溶解した義歯床表面に選択的に入り込み、乾燥によって義歯床用レジンと絡み合っ一体化する。そこに硬化前のシリコンペーストを盛りつけると、接着成分中のシリコン分子鎖がペースト中に取り込まれて硬化する(図3)。これにより異種素材間であるアクリル樹脂とシリコン系裏装材との接着を実現させている⁴⁾。

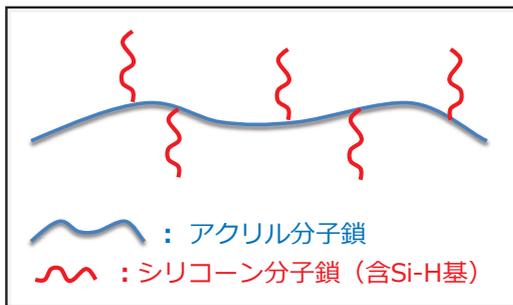


図2 シリコン系軟質裏装材用プライマーの接着成分

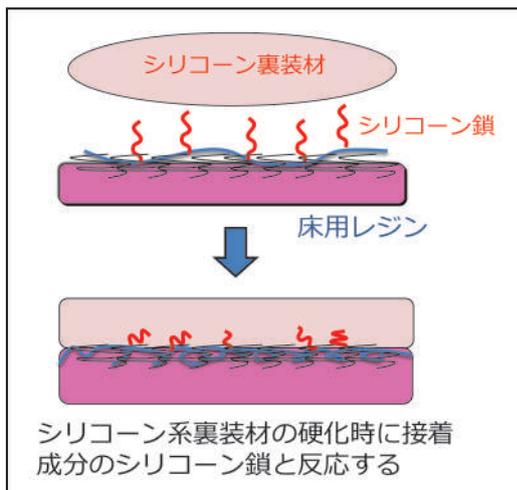


図3 シリコン系軟質裏装材の接着機構

このような接着機構であるため、プライマー塗布は薄く1~2度塗りが有効である。プライマー塗布を何度も繰り返したり、一度に大量に塗布したりすると、接着材成分中のアクリル鎖が義歯接着面を覆ってしまい、シリコンペーストとの反応の妨げとなる。プライマーは繰り返しの塗布を避け、筆に軽く液を含ませて薄く1~2度塗布することで安定した接着力が得られる。

4. おわりに

近年、義歯床に使用されるレジン系の材質はアクリル樹脂のみではなく多様化してきている。今後は、それらの材質への裏装に適した接着方法が必要となるであろう。

また、義歯の維持・管理にあたっては、材料(裏装材)の性能のみではなく、歯科医師、歯科技工士および歯科衛生士の連携による、義歯の診断、設計、作製、調整及びメンテナンスが重要であることは言うまでもない。

文献

- 1) 浜田泰三, 重頭直文, 村田比呂司: 義歯の裏装. 日本医療文化センター: 東京, 1991, pp.26-27.
- 2) 関根 弘, 岸 正孝, 堀田宏巳, 松尾悦郎, 豊田 寛: 新開発の無刺激性裏装材トクソーリベースの臨床成績. 歯界展望 74; 135-142, 1989.
- 3) 加藤武彦, 田中五郎: 新開発の無刺激性裏装材トクソーリベースの臨床応用. 歯界展望 74; 143-150, 1989.
- 4) 村田比呂司, 浜田泰三, 有馬 隆: シリコン系軟質裏装材 トクヤマソフトリライニングの物性比較. 歯界展望 87; 961-963, 1996.

矯正用ブラケットのダイレクトボンディングシステム 開発秘話

東京医科歯科大学名誉教授
三浦不二夫



本学会設立以前の古い話である。1966年、東京医科歯科大学歯科材料研究所有機部門の増原英一教授がドイツのデュッセルドルフ大学 Fischer 教授と接着性レジンに関して共同研究を行い、帰国された。丁度その頃の歯科矯正臨床では、矯正用ブラケットが溶接された金属バンドを全歯にセットして治療する所謂フルバンドテクニックが多用されていた（図1）。

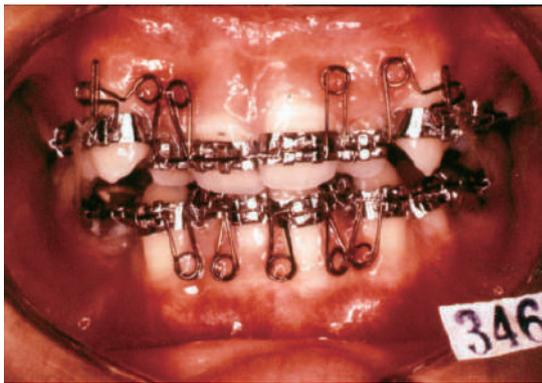


図1 フルバンドテクニック

そこで早速、“矯正用ブラケットを金属バンドを使わず、直接歯面へ接着することができないだろうか”と先生に相談した。すると、“Tri-n-butyl-borane (TBB) を触媒とする MMA レジン は象牙質に強固に接着するらしいから、エナメル質に対しても可能性は無い”との返事だった。こんな私の“夢”に挑戦しようと素早く教室の中川助手が手を挙げてくれた。ここに増原教室と三浦教室によるダイレクトボンディングテクニックに関する共同研究が開始されたわけである（図2）。

有能な中川君だったから 2 年も経たないうちに、歯面をリン酸で処理し、シランを塗布し

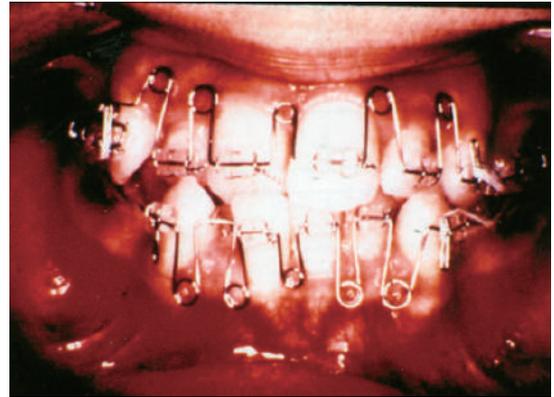


図2 ダイレクトボンディングテクニック

てから、TBB 混入のレジン を筆先に作り（図3）、それを歯面に盛ってプラスチックブラケットを載せれば、数分後にはそのブラケットは強固に接着されるという知見を得た。世にいうダイレクトボンディング法の誕生である。そして、これに用いる TBB/MMA レジン を“オルソマイト”（表1、図4）と名付けた。



図3 TBB 混入のレジン液に筆先を浸し（左）、その筆先にレジン球を作り（右）、歯面に盛る。

表1 オルソマイトの成分

- | |
|--|
| 1. Etching agent -65 wt% phosphoric acid |
| 2. Wetting agent -silane |
| 3. Adhesive |
| a. monomer -MMA |
| b. polymer -PMMA |
| c. initiator -tri-n-butyl borane (TBB) |



図4 オルソマイト一式

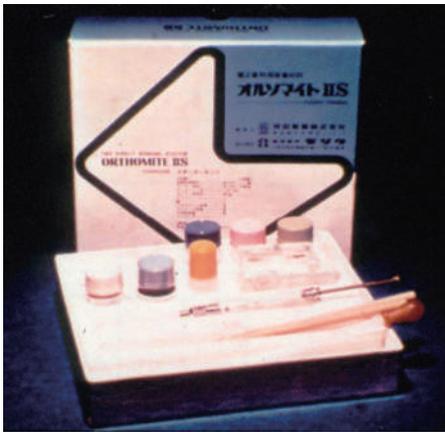


図5 オルソマイト IIS



図6 オルソマイトスーパーボンド

ダイレクトボンディング法が日本の三浦・中川らによって完成されたという情報はアメリカ、ヨーロッパ諸国に直ちに伝わる。1971年にはニューオーリンズで開かれた米国矯正歯科学会総会で、1973年にはロンドンで開催さ

れた第3回国際歯科矯正歯科学会等など、講演、示説で忙しい日々が続いた。時の流れに従い、オルソマイトも進化する。ロンドンでは“オルソマイト”は“オルソマイト IIS” (図5) として、さらには1981年のサンフランシスコでの米国矯正歯科学会総会では“オルソマイトスーパーボンド” (図6) と名を変えて発表された。



図7 スーパーボンド C&B

このころにはプラスチック、ポーセレン、貴金属等、歯科材料のすべてに接着可能となったことから、矯正臨床のみならず保存、補綴あるいは口腔外科など各分野でも使われるようになった。岡山大学の山下 敦教授と東京歯科出身の眞坂信夫先生らより特にクラウンやブリッジの補綴処置のため“スーパーボンド C&B”を発表されている (図7)。これが接着ブリッジの誕生となり、さらには接着歯学会の結成へと発展したのである。聞けば来年3月、学会は35周年を迎えるとのこと、現在92歳の私にはかく秘話を綴るにあたり感無量なものがある。

エナメル質リン酸エッチングあれこれ

岡山大学名誉教授
鈴木一臣



1. はじめに

エナメル質エッチング法は、Buonocore が提唱（1955年）し、多くの研究者によって酸の種類、濃度および処理時間などが検討された結果、歯質側の極めて優れた被着面処理法となった。近年、セルフエッチングやワンステップボンドシステムなど新しい接着システムが開発されてきた。しかし、臨床においては多種多様な接着ニーズがあり、歯質リン酸エッチング法は不可欠である。そこで、本テーマの中で特に筆者らが注目した酸処理エナメル質表層へのインストルメント接触圧と接着強さの関係について振り返ってみた。

なお、本研究の着想に至った経緯は、SEM観察試料作製の際に銀ペースト塗布用の「竹串」が試料表面に触れた気配がしたが、実験を続行すると、エナメル小柱が無残に破壊されている像がディスプレイに映しだされたことがヒントとなった。

2. 酸処理効果の驚異

歯質被着面の酸処理は、スマア一層を始めとする接着阻害因子の除去、ぬれ性の向上および規則的な歯質組織の露出によるレジンとの嵌合効果など接着にきわめて重要な働きをしている。

1) 酸処理による形態変化；エナメル質被着面に例えばリン酸を作用させると、アパタイトの結晶の方向、結晶の大きさおよび有機質の分布などの違いから、その溶解速さや溶解量に差が生じて規則的なエッチングパターンを呈する。

2) 酸処理と接着強さ；ヒト抜去歯唇面の研磨（JIS 600 番サンドペーパー）被着面に対するボンディング材の接着強さは高性能であっても

5 MPa 程度であるが、上記同一研磨面に 40%リン酸処理を施すと 20 MPa 以上の接着強さを示す。また、この強さはサーマルサイクル（4℃-60℃）10万回後でも約20%の低下に留まる。

一方、被着面エナメル小柱の走向によっても接着強さに差が生じる。すなわち、エナメル小柱が横断している面への強さが高く、縦断面では約40%低下する。

3. 接着強さの低下につながる因子

口腔での接着阻害因子は、プラーク、唾液、各種浸出液、残存仮着材、器具のメンテナンスオイルや水およびスマア一層など様々である。これらの要因を除去する方法として最も有効なのが酸処理法であるが、処理後のエナメル質被着面はとても繊細である。

そこで、エナメル質エッチング面にボンディング材等を塗布することを想定して、種々のインストルメントの接触圧と接着強さの関係をとり上げてみた。図1は、スポンジおよび小筆をエナメル質に接触させた際に加わる力を示した。スポンジの場合は原型がほぼ変わらない範囲で0.01~0.03 g が加わり、半分程度潰れるまで加圧すると0.2~0.6 g、スポンジ上部が歯面に接すると7~10 gとなる。小筆も同様に毛先の接触状態によって歯面に加わる力が変動する。

図2は、リン酸処理したエナメル質表面全域に上述した力でスポンジを接触させた後の歯質側（上段）とその面で重合したボンディング材側（下段）のSEM像である。

像から明らかなように、スポンジ接触時の力が大きくなるとエナメル小柱が破壊され、その面で重合したボンディング材も規則性を失って

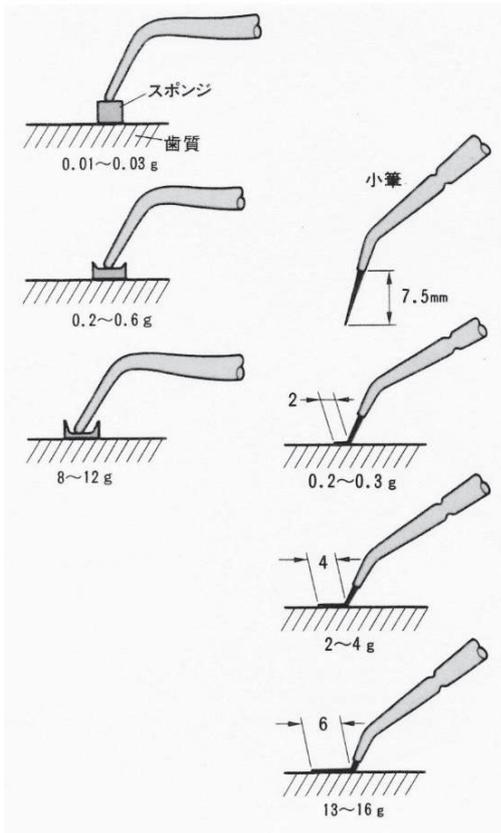


図1 エナメル質にスポンジおよび小筆を接触させた際に歯面に加わる力

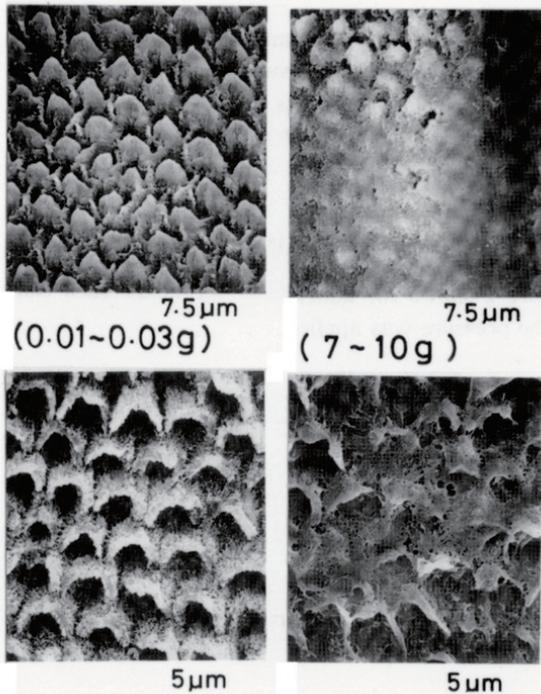


図2 リン酸処理エナメル質にスポンジで種々の力を加えた場合(上段)とその同一歯面で重合したボンディング材(下段)のSEM像

いる。

この被着面での接着強は、前者(弱接触)で18.5 MPa、後者(強接触)が約5 MPaであった。本研究では酸処理後、被着面全域に一定の力を加えたが条件統一が主であり、一般臨床と異なる部分もある。しかし、臨床においても各種インストルメントの接触によってエナメル小柱が部分的でもダメージを受けると、接着界面層に欠陥が生じて疲労破壊等の誘引となる。なお、酸処理エナメル質表面は脆弱であると表現したが、 $4\mu\text{m}^2$ の小柱一か所に1gの力が加わったと仮定して計算すると簡単に破壊する応力であることを付記する。

4. おわりに

歯質の接着修復は、機能や審美回復のみならず二次う蝕抑制からも大変重要である。その中でも特に被着面処理は不可欠であり、酸処理することによって大抵のレジンは15~20 MPaの接着強さを示す。しかし、臨床の場でこの性能が発現できるか否かは術者次第であって、材料自身の違いによる変動は少ない。

したがって、被着面処理による形態変化や分子レベルでの化学特性を見極める必要があるが、これらは裸眼では見えないから種々の情報、知識を整理、再構築しての実践が肝要である。

参考文献

- 1) Suzuki K., Munechika T, Tanaka J, Irie M, Nakai H: Effect of the pressure applied to the acid-etched enamel on the adhesive strength of the bonding agent. Dent Mater J 5; 37-45, 1986.
- 2) Munechika T, Suzuki K, Nishiyama M, Ohashi M, Horie K: A comparison of the tensile bond strengths of composite resins to longitudinal and transverse sections of enamel prisms in human teeth. J Dent Res 63; 1079-1082, 1984.

リン酸エッチングの導入とトータルエッチング法への 発展と展開

東京医科歯科大学名誉教授
細田裕康



1. 酸蝕によるエナメル質接着技法の導入

Buonocore, M. G (1955) が提唱したエナメル質面のリン酸エッチング法は、爾後 15 年間看過されて来た。このリン酸エッチングがもたらす可能性の全貌に気付くようになったのは、1970 年 Buonocore が紫外線重合レジンを用いた NuvaSystem (Caulk 社) による小窩裂溝封鎖法および切縁修復法を発表してからであると言ってもよいであろう。1975 年に入ると Concise Enamel Bond System (3M) や Adaptic Total System (Johnson&Johnson, 1977) が登場し、これらには酸エッチング剤とボンディング剤 (TEGDMA 等) が組み込まれるようになった。かくして、エナメル質接着を有効ならしめるエッチング剤 (30-50%濃度のリン酸溶液) を 30~60 秒間作用させることが一般臨床で認知されるようになった。

2. 接着性コンポジットレジンの出現とトータルエッチング法

1978 年初頭クラレ社がエナメル質・象牙質に接着するボンディング材を組み込んだ新機軸のクリアフィルボンドシステム F を上市した。この材料はペースト 2 剤型のコンポジットレジン、赤色ゼリー状の 40%リン酸液、Phenyl-P を含有する 2 液性自家重合型ボンディング剤とで構成されており、上市する一年前に東京医科歯科大学の総山教室に持ち込まれ、接着性能の評価および臨床試用がなされた¹⁾。この材料は酸蝕エナメル質及び象牙質歯面でも他種レジンより高い接着強さを示し、かつ臨床試験でも歯髄炎の発症が見られなかった²⁾ので、市場投入が決定された。爾来、一連のクリアフィルボンドシステムで

は、窩洞エナメル質及び象牙質壁の全面に酸蝕を施す全面酸蝕「トータルエッチング」法が採用された。

この材料の出現は、G. V. Black 以来 80 年間継承されてきた窩洞形態に関する予防拡大等の諸原則に変革をもたらし、歯の削除を最小限に留める、無痛的う蝕処置法と相俟ってう蝕治療の革命をもたらした。

しかし、外国や本邦においても、象牙質の酸蝕は細管口を解放して象牙質の透過性を増し、歯髄を刺激するという先入観に固執し、象牙質面は酸蝕前に裏層すべきと主張する人々がまだ少なからず存在していた。

丁度、クリアフィルボンドシステムがレジン並びにボンディング剤を共に進化させながら、10 年ほど経過したころ、米国ではリン酸エッチングに賛同する総山ファンが現れた。そのリーダーは UCSF の Bertolotti, R. L 教授で、彼は 1989 年 11 月 4 日 (Honolulu), 日米合同国際歯科材料学会に於いて “On Phosphoric Acid Etching of Dentin” と題し、発表した。概要は「トータルエッチング法とボンディング剤、特に Clearfil New Bond を用いる総山技法」と題する Bertolotti 口演の説明会に出席した 3026 名の欧米歯科医に対するアンケート調査報告で、回答者は 276 名 (9%) であった。回答者の 88% がトータルエッチング法を試行していた。興味深いのは彼らのほとんどが、その後も象牙質酸蝕を継続しており、これまで象牙質酸蝕を恐れてきた主因は歯髄刺激であったが、それを認めた人は極めて稀であった。要するに、リン酸による象牙質エッチングへの恐怖は臨床的に問題にならないことが確認されたということであった。

かように、1978年以來、唱道されてきたトータルエッチングとクリアフィルボンディング剤による歯質接着技法はボンディング剤の改良を伴いながら、1990年頃まで10年余を経過し、世界的に衆知されて来た。

3. リン酸エッチングからマイルドトータルエッチング法へと転換

さて、リン酸エッチングはエナメル質面の接着には特効的であるが、象牙質面を一時的に激しく侵襲する事は確かで、痛ましいコラーゲン繊維の裸出SEM像(図)を見ればその使用に躊躇せざるを得ない。幸にも、初期のクリアフィルボンディング剤でもそれまでには見られない象牙質接着性を示し、レジン歯髄炎も減少したが、歯髄死→根尖病巣惹起の経過を辿る症例も残念ながら散見されていた。

従って、リン酸トータルエッチングの代替となる、象牙質にマイルドに作用し、エナメル質にも効果的なエッチング剤の模索が急務であった。吾々は1986年以來、クエン酸に種々の金属塩を加え、試行錯誤を重ねるうちに、10%クエン酸に20%塩化カルシウム含有のエッチング剤が象牙質にマイルドで、エナメル質にも効果的である実験成果を踏まえ、リン酸トータルエッチングからマイルドエッチングへと転換した。

ところが、リン酸トータルエッチングが欧米で根付き始めた頃でもあり、本家の教室から、新しいマイルドエッチングを提唱したことは恩師に不快の念をもたらした。

さて、これらエッチング面にボンディングレジンを如何に強固に接着させるかの研究も必然的に行われ、サリチル酸誘導体モノマーをプライマーとし、低粘度レジンをライナーとして用いる一連のボンディングシステムを提案した²⁾。それがまさにマイルドなトータルエッチングを採用したクリアフィルライナーボンドシステム(1991)であった。この材料は臨床的に歯髄刺激の心配は皆無であったが、操作手順が多いので、一

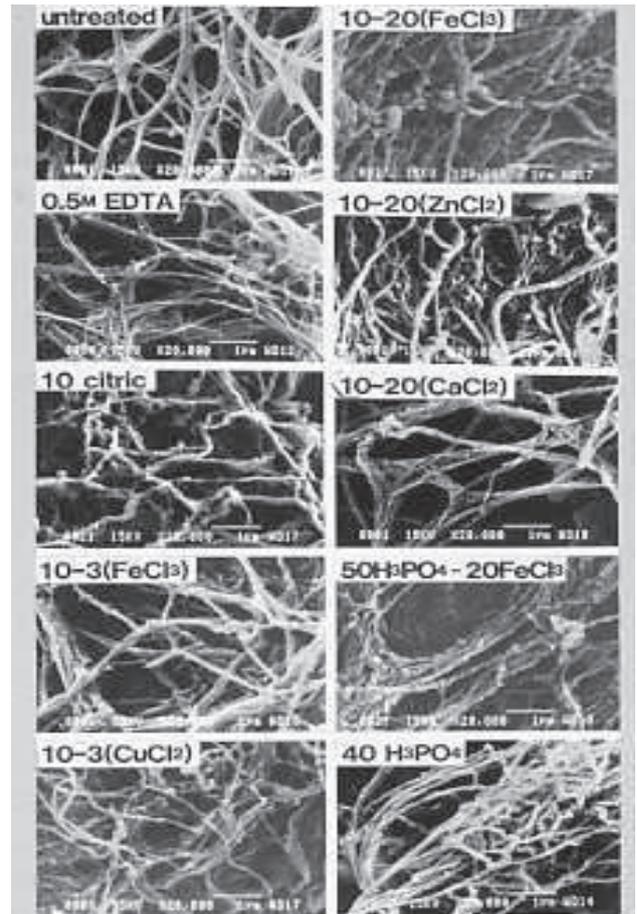


図 牛歯髄コラーゲンに対する各種歯面処理剤の影響

段と簡易化が求められ 1993年には強酸を使用しない歯面処理法を取り入れたライナーボンドシステム II, IIΣが登場した。現今のワンステップボンディングによるレジン修復もボンディング剤によるマイルドなトータルエッチングと改質が窩壁面で行われていることを臨床家は常に想起すべきであろう。

文 献

- 1) 黒崎紀正, 中村昌人, 飛松敏子, 野手久史, 岩久正明: 新接着性修復材 Clearfil Bond System-Fの接着力. 日歯保存誌 21; 384-387, 1978.
- 2) 細田裕康, 富士谷盛興, 根岸 正, 他: 新しい歯面処理剤による接着性コンジットレジンの接着強さおよび窩壁適合性. 日歯保存誌 32; 656-665, 1989.

歯質接着における HEMA 水溶液の振舞

岡山大学名誉教授
鈴木一臣



1. はじめに

HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) は水溶性の液体であり、医用材料としても広く用いられている。歯科領域では堀田、増原ら (1967年) による接着改善を目的したリガンド材やその誘導体についての報告があり、その後プライマーおよびボンディング材の成分として重宝されてきた。特に、Munksgaard ら (1984年) による 5% グルタルアルデヒドと 35% HEMA 水溶液からなるデンチンプライマーは注目を集め、HEMA を含む材料開発が多くの研究者によって展開された。しかし、HEMA の作用機序研究は少ない。

筆者は、酸処理象牙質の SEM 観察中に HEMA 水溶液処理した試料が臨界点乾燥なしで、しかも真空環境下でもコラーゲン線維形態を明瞭に観察できたことの驚きと同時に、また論文が書けると直感した。これが発端となって象牙質コラーゲンに対する HEMA の振舞を探求してきたので少し振り返ってみた。

2. 脱灰象牙質の界面構造

象牙質の構成成分は主にヒドロキシアパタイト、コラーゲンおよび水であるが、被着面を酸で脱灰すると有機質リッチ層となる。図 1 A は、ヒト象牙質を 40% リン酸で 20 秒間処理した後象牙細管縦断方向で切断した面の SEM 像である。アパタイトが失われているために乾燥すると収縮してコラーゲンが水素結合、疎水結合および酸塩基結合によって凝集体 (膜) を形成する。

一方、図 1 B は A に 30% HEMA を 30 秒間作用させた後の像である。コラーゲン線維形態が

明瞭に観察され、脱灰層の収縮が抑制されている。この現象は、HEMA が水を媒体として凝集コラーゲンに浸透、吸着しているものと考えたが推測に過ぎなかった。しかし、HEMA 濃度と吸着量の測定結果から、6~60% の広範囲で吸着するものの水の存在が不可欠であった。

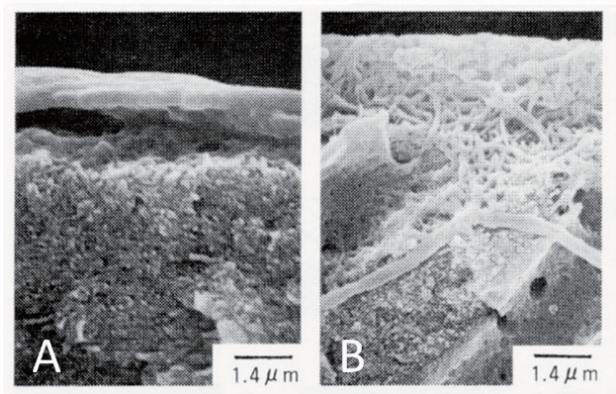


図 1 ヒト象牙質を被着面処理後に象牙細管縦断方向に切断した面の SEM 像

A : リン酸処理, B : リン酸処理後に 30% HEMA 処理

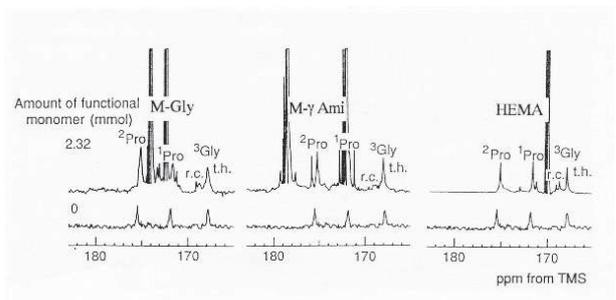


図 2 コラーゲンモデル化合物に機能性モノマーを作用させた時の ^{13}C -NMR スペクトル

3. コラーゲンモデルによる NMR 解析

HEMA 水溶液がコラーゲンにどのように作用しているかをさらに追及する目的から、コラーゲンモデル化合物 [(-Pro-Pro-Gly)₁₀] を用いて

HEMA プライマーを作用させ、 ^{13}C -NMR 測定を行った。なお、アミノ酸系のプライマーについても検討した。図 2 は、各種プライマー処理したコラーゲンモデル化合物の NMR スペクトルであるが 169.3 ppm と 168.8 ppm にアミド基のカルボニル由来のピークが観測され、これによってトリプルヘリックス構造がランダムコイルに変性していることが明らかとなった。また、スペクトルピークの波形からアミノ酸系 (M-Gly, M- γ Ami) はトリプルヘリックスの表層のみに対して HEMA 系は内部にまで影響していることが判った。

一方、コラーゲンと HEMA の相互作用について NMR スペクトルに基づく緩和時間 (T_1) の分析の結果、HEMA 分子中の水酸基よりもエステル部カルボニル基の方が強く相互作用 (主に水素結合) していることが判明した。

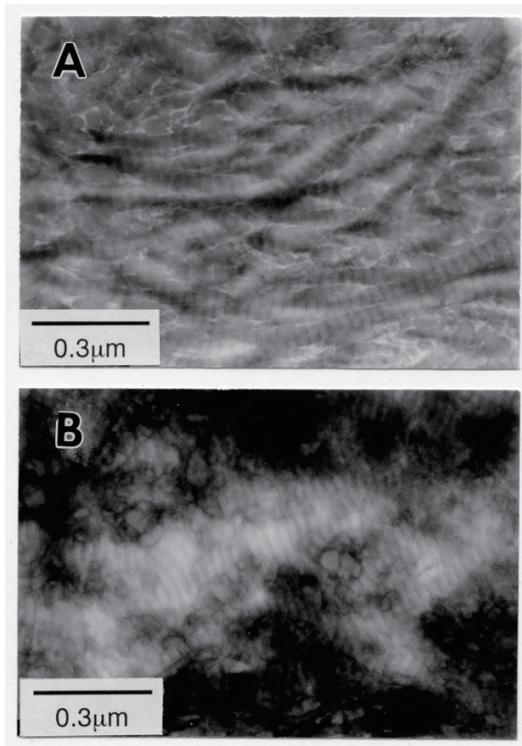


図 3 象牙質コラーゲンの処理前(A)および 30%HEMA 処理後(B)の TEM 像

4. 象牙質コラーゲンの変性

コラーゲンの構造は、ポリペプチド鎖がトリプルヘリックスを形成し、マイクロフィブリル

さらにトロポコラーゲン分子が平行にしかも一定のずれをもって収束している。この周期のずれが横紋構造をもたらしている。この横紋構造を指標として、図 1 の項で述べた条件で試料を作製し、TEM 観察を行った。

その結果、対照の未処理コラーゲン (図 3A) と比較し、HEMA プライマーを作用させたコラーゲン (図 3B) は線維が太くなり、バンド間隔が広がっている。すなわち、HEMA 分子がコラーゲン線維深部まで浸透して構造変化をもたらした。この現象は上述した NMR 分析結果とも一致し、象牙質脱灰層のコラーゲン線維が乾燥しても収縮しない事実とも符合する。

5. おわりに

接着歯学は目覚ましい発展を遂げてきたが、未解決課題も山積している。例えば、ワンステップ接着システムにおける界面層に生成される様々な化合物と接着との因果関係などである。

科学技術の進歩に伴って患者は先進医療が受けられるようになったが、健康に勝るものはない。しかし、生体は疾病と老化を避けられないため、材料と接着から逃れられないこともまた事実である。

参考文献

- 1) Suzuki K, Ishikawa K, Nishitani Y, Ito K, Torii Y, Nishiyama N, Nemoto K: Adhesion of restorative resin to teeth: Effects of functional groups of dentin primer to collagen. *Dentistry in Japan* 36: 93-97, 2000.
- 2) 鈴木一臣, 矢谷博文: 歯質象牙質と接着性レジンの接着界面. *表面技術* 49: 32-37, 1998.
- 3) Nishiyama N, Asakura T, Suzuki K, Horie K, Nemoto K: Effects of a structural change in collagen upon binding to conditioned dentin studied by ^{13}C NMR. *Biomed Mater Res* 29: 107-111, 1995.

接着性モノマーによる象牙質接着メカニズムの解明

北海道大学大学院歯学研究院生体材料工学教室教授
吉田靖弘



1. セルフエッチングシステムと化学分析

トータルエッチングシステムが歯質接着の主流であった頃、象牙質接着は、主として接着強さと『樹脂含浸層』の形態学的な観察に基づき評価されていた。なぜなら、脱灰してレジンに置き換わるトータルエッチング（エッチ&リンス）システムでは機械的な嵌合がきわめて重要であり、その評価には形態学的観察が最も有効であると考えられていたためである。一方、その後開発されたセルフエッチングシステムでは、酸性の官能基を有した接着性モノマーでエッチングを行うが、そのモノマー自体が残存して接着界面構造の一部となるため、接着性モノマーの性能が接着材の耐久性などの予後に大きく影響する。そのような経緯から、化学的な分析手法の重要性が注目されるようになっていった。私が歯質接着の研究を始めたのは、セルフエッチングシステムの登場により歯質接着界面の解析手法が変わり始めた、まさにその頃であった。

2. アパタイトとの化学的相互作用

市販の歯質接着システムに添加されている歯質接着性モノマーは、リン酸系やカルボン酸系の酸性モノマーであり、歯質無機成分であるアパタイトと反応する。アパタイトと機能性分子との相互作用としてまず思い浮かぶのは、ガラスイオノマーセメントと歯質との化学結合であろう。ガラスイオノマーセメントと歯質との化学的結合に関しては、多くの研究者が様々な分析装置を用いて測定を試みてきた。中でも赤外吸収スペクトル法は最も多く用いられており、Wilsonらは、ガラスイオノマーセメントの液成分であるポリアクリル酸水溶液とアパ

タイト粉体を混和し、カルボキシ基とCaとの結合が認められたことを報告した。しかし、残念ながら赤外吸収スペクトル法では、アパタイト表面に存在するCaと脱灰により溶出したCaを区別することができないため、ガラスイオノマーセメントと歯質との界面における化学的相互作用を実測することができないという欠点があった。歯質とガラスイオノマーセメントとの結合界面の化学的結合状態を検討するためには、歯質表面に反応したガラスイオノマーセメントの分子のみを選択的に分析しなければならない。そのような界面分析に有効なのが、X線光電子分光分析法（XPS）である。XPSは試料最表面の原子数層、言い換えれば単分子層レベルの化学状態を非破壊で分析することができる。ガラスイオノマーセメントで考えると、主成分であるポリカルボン酸の超薄膜（分子一層レベル）を歯面やアパタイト表面上に形成し、その表面層をXPSにて分析することにより両者の化学的結合状態を解析することが可能となる。しかし、口で言うのは簡単であるが、実際は困難をきわめる作業である。まず、試料の前処理として、アパタイト表面の汚染を検出限界以下まで除去しなければならない。これが非常に苦労したところであった。試行錯誤で様々な手法を試し、満足のいくアパタイトの清浄表面を得るまでに3年を要した。そのアパタイト清浄表面にポリカルボン酸の超薄膜を形成するのにさらに3年近くを要し、結局、2000年2月にXPS関連の最初の論文¹⁾が掲載されるまで、実験を開始してから実に7年の年月が経過していた。しかし、この7年間は決して無駄ではなかった。この論文が当時クラレメディカル社におられた

山内淳一氏の目に留まり、接着性モノマーの中でも一際評価の高い 10-MDP をいただくことができた。2004 年に接着性モノマーのアパタイト表面への結合特性を XPS で比較した結果を報告²⁾したが、この論文の被引用数は 2017 年 11 月 7 日現在で 534 回に上り、私の論文の中では最も被引用数の多いものとなった。その後、この研究テーマは岡山大学の吉原久美子先生が引き継ぎ、X 線回折や固体 NMR など様々な分析装置を用い、樹脂含浸層形成メカニズム (図) の解明を目指して現在も研究を継続している。

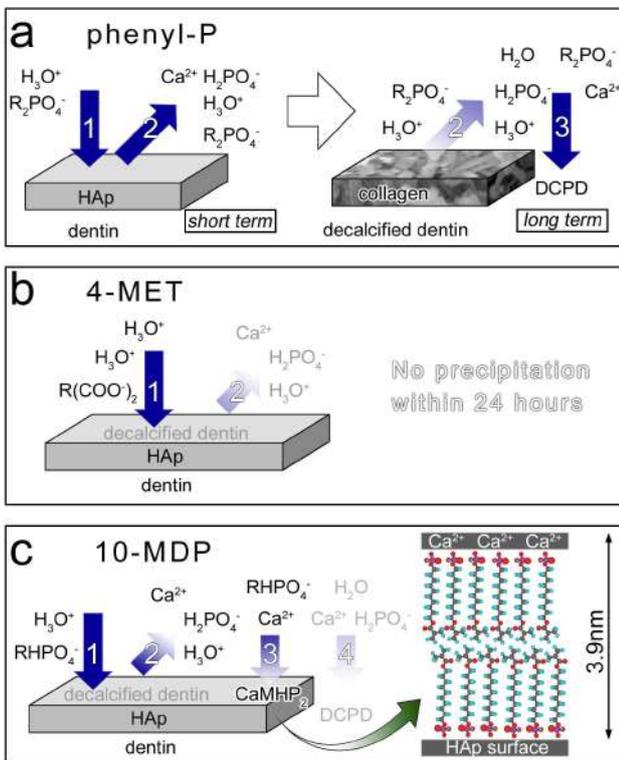


図 接着性モノマーの象牙質接着メカニズム³⁾

3. 接着歯学の展開：歯質接着から生体接着へ

歯科用接着材の進歩により歯科医療は著しい発展を遂げた。接着は今日の歯科医療を支える、もはや不可欠ものとなっている。この歯質接着で、日本企業の製品が世界でも高い評価を受けていることは、接着歯学の研究に携わるものとして誇らしい限りである。反面、現在の歯科用接着材は既に成熟した感がある。特に研究面では新鮮味が失われつつあり、『接着歯学』という

学問領域全体にある種の閉塞感が漂っているのもまた事実である。そこで我々は、新しい研究領域を見出すべく、歯質接着の理論を基に骨や歯に接着する分子の開発に取り組んできた。その 1 つがリン酸化プルランである。本材は、歯内療法用材料、人工骨、ドラッグデリバリーシステムのキャリア、人工関節や人工歯根の表面処理など様々な医用材料の高機能化へとつながるポテンシャルを有しており、体内埋植可能な新素材として幅広い応用が期待されている。

医療産業の育成は政府の掲げる成長戦略の柱であり、活発に研究開発が進められているが、残念ながら大学等の研究で実用化に至った例は少ない。歯科は、実際に製品化や販売実績のある企業が国内に数多く存在し、しかも国内企業が海外企業に比べて優位な分野の一つに数えられている。これらの強みを活かし、新しい医療産業を創出すること、『接着歯学』の次なる展開を見出していくべきと考える。『接着歯学』のさらなる発展に期待したい。

文 献

- 1) Yoshida Y, Van Meerbeek B, Nakayama Y, Snauwaert J, Hellemans L, Lambrechts P, et al.: Evidence of chemical bonding at biomaterial-hard tissue interfaces. J Dent Res 79: 709-714, 2000.
- 2) Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, Nakayama Y, Okazaki M, Shintani H, et al.: Comparative study on adhesive performance of functional monomers. J Dent Res 83: 454-458, 2004.
- 3) Yoshihara K, Yoshida Y, Nagaoka N, Fukegawa D, Hayakawa S, Mine A, et al.: Nano-controlled molecular interaction at adhesive interfaces for hard tissue reconstruction. Acta Biomater 6: 3573- 3582, 2010.

抗菌性モノマー配合プライマーの開発

大阪大学大学院歯学研究科歯科理工学教室教授

今里 聡



「抗菌性モノマー？それ何ですか？」。これが、私が抗菌性モノマー配合接着システムの研究に精を出していた 1990 年代半ば頃の人々の反応である。時は、象牙質接着に関する研究が花盛りで、学会発表では接着強さの値が飛び交っていた。そのような折に、レジンへの抗菌性付与という一風変わった研究に携わっていた私はかなりの異端児と言えた。しかし、時代を経て、ミニマルインターベンションの概念が提唱され、う蝕治療のパラダイムシフトが起こると、抗菌性材料への関心が徐々に高まり、やがて抗菌性モノマーを配合した製品の市販化にまで漕ぎつけた。まさしく隔世の感がある。

抗菌性モノマーMDPB (図 1) は、殺菌剤である第四アンモニウムにメタクリロイル基を導入した分子であり、重合できる殺菌成分としてクリアフィルメガボンド FA (図 2) のセルフエッチングプライマーに配合されている。クリアフィルメガボンド FA は、世界初の抗菌性を備えた歯科用接着システムで、接着材としては唯一、クラス III カテゴリーで承認された。米国で 2004 年に、欧州で 2005 年に、わが国で 2006 年に上梓され、現在も、世界の十数か国で販売されている (海外名は Clearfil SE Protect)。

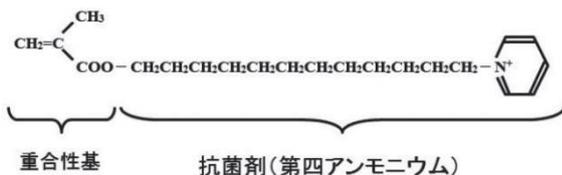


図 1 抗菌性モノマーMDPB

抗菌性モノマーそのもののアイデアは、実は、

卒業後に入局した大阪大学歯学部歯科保存学講座の主任教授であった土谷裕彦先生 (現大阪大学名誉教授) の発案である。当時、土谷教室では、二次う蝕に関連するさまざまな研究が行われており、そのひとつにレジンへの抗菌性付与があった。そして、その一貫として“抗菌性モノマー”の合成が試みられたことがあったようであるが、実験が難航し、私が同講座に入局した 1986 年時点にはスリープ状態になっていた。入局後まもなくして、学位研究の指導者であった鳥居光男先生 (現鹿児島大学名誉教授) から、「薬剤非溶出型抗菌性レジンの開発」というテーマをいただき、いくつかの予備的な実験の成功を踏まえて、抗菌性モノマー開発プロジェクトが本格的に再始動することになったわけである。

土谷先生のご高配により、クラレメディカル社 (現クラレノリタケデンタル社) の研究開発部とのコラボレーションでスタートしたものの、抗菌剤のモノマー化は決して平坦な道ではなかった。世の中で使用されている抗菌剤は無数にあり、医科歯科領域に限っても相当な数である。抗菌性モノマーの候補となりうる抗菌剤を探し出すべく薬学部の図書館に通いつめ、その一方で、合成の知識を得るべく工学部の図書館に入り浸って (インターネットのなかった当時は図書館の本を読み漁る地道な方法しかなかった)、四苦八苦しながら何とか新規モノマーのデザインを進めた。しかし、そこからがまた試行錯誤で、想定通りには合成ができなかったり、合成はできても肝心の抗菌効果が弱かったりといった失敗を繰り返し、ようやく有望なモノマーとして MDPB に辿り着いた。



図2 世界初の抗菌性を備えた接着システム「クリアフィルメガボンド FA」

そもそも MDPB は、抗菌剤をコンポジットレジンに固定化し、プラークが付着しにくい修復材料の実現を目指して設計したモノマー分子であるため、1990 年代初頭は、もっぱらコンポジットレジンへの応用研究を進めていた。しかし、臨床的に確実な効果を得るためには MDPB を高濃度に配合する必要がある等、いくつかの問題点が発覚してきた。そこで、発想を転換し、MDPB の未重合状態での強い抗菌作用を窩洞殺菌に利用しようと考えて、セルフエッチングプライマーへの配合を試みた。案の定、未重合 MDPB の即時殺菌効果は非常に強く、十分な期待が持てた。これを受けて、接着材の基本性能を損なわない配合濃度の確定や、酸性モノマーとの相性等について検討を進め、MDPB 配合プライマーの基本スペックの確立に至った。また、その頃、歯科保存学講座に主任教授として新たに着任された恵比須繁之先生（現大阪大学名誉教授）のご指導のもと、動物実験で試作プライマーの抗菌効果を立証すること等にも成功し、着実に scientific evidence を積み重ねることができた。

このように試作材料の研究成果が十分に得られていたことと、従来とは異なる方向の製品開発を目指そうというクラレメディカル社の意向が相俟って、市販化に向けたプロジェクトが動

き出し、2000 年代半ばに MDPB 配合プライマーを組み込んだクリアフィルメガボンド FA が登場したわけである。ただし、米国、欧州、日本の発売時期に違いがあることから分かるように、各国での異なる薬事制度への対応は容易ではなく、またクラス III カテゴリーで承認を取得するのが非常に骨の折れる仕事であったことも事実である。

現在、抗菌性モノマーへの関心は世界的に広がっており、MDPB を手本として、米国、中国、フィンランド、ブラジル等の多くの国の研究者が新しい抗菌性モノマーを開発し、研究を行っている。また、われわれは、接着システム以外に、根管充填シーラーや歯面処理材、表面コート材等、種々の歯科材料への MDPB の応用研究を現在も展開している。今後、抗菌性を備えた材料が多数市販され、さまざまな歯科治療の役に立っていくことを願いたい。

参考文献

- 1) Imazato S, Kinomoto Y, Tarumi H, Torii M, Russell RR, McCabe JF: Incorporation of antibacterial monomer MDPB into dentin primer. *J Dent Res* 76; 768-772, 1997.
- 2) Imazato S: Bio-active restorative materials with antibacterial effects: new dimension of innovation in restorative dentistry. *Dent Mater J* 28; 11-19, 2009.
- 3) 今里 聡: 抗菌性レジンモノマーによる感染制御を利用した修復治療. *日歯会誌* 65; 275-281, 2012.

樹脂含浸層の劣化

大阪歯科大学 中央歯学研究所
橋本正則



1. はじめに

大学院の研究テーマが「レジン・象牙質接着構造の脆弱部位の特定」や「レジン・象牙質接着構造の劣化機序の解明」であったため、レジン・歯質接着に関する研究を始めた。実験には接着構造を解析するために、市販されているレジンシステムを使用する。それ故に、脆弱部位の特定や劣化機序などを指摘してしまうと、当然であるが、それを製造しているメーカーは大迷惑である。自社の製品に欠陥があるかの如く見えるからである。このことから、当時これらを研究テーマにする人たちは意外に少なく、新しい知見を見出すにはチャンスがある研究領域だったと思う。レジン・象牙質の劣化に関する研究を始めて20年ほど経った。この領域の研究は、私の留学先である米国ジョージア医科大学の Pashley 教授らも精力的に行ったことから多くの新しい知見が生まれた。接着構造の劣化は樹脂含浸層だけではないが、頁数に限りがあるため、“樹脂含浸層の劣化”を解説する。

2. 樹脂含浸層

象牙質は、約30%の有機質と約70%の無機質から構成されている事実は解剖学の教科書にも記載されている。象牙質をダイヤモンドポイントなどで研削すると象牙質の切り屑であるスマヤー層が形成される（肉眼では観察できない）。この層の上から直接レジン塗布してもスマヤー層自体で破壊するため接着性を発現しない。スマヤー層は、乾いた砂のようだと比喻されている。そこで表面を酸処理（リン酸、クエン酸など）することによりス

ミヤー層を除去するとともにコラーゲン線維を露出させる。無機質は酸に溶解するが、有機質は影響を受けないためコラーゲン線維網が象牙質表面に形成される。そこにレジンを浸透させ、重合硬化させることによりコラーゲン線維とレジンとの機械的な結合が起こり接着強さを発現する。この機械的な結合層を樹脂含浸層 (Hybrid layer) と呼ぶ。この樹脂含浸層は厚さわずか数 μm の層である。これは、酸処理剤を前処理として使用する Total-etching とか Etch-and-Rinse と呼ばれるレジンシステムでの話であり、このシステムは現在、日本では修復材としては、あまり使用されていないが (Self-etching system が主流)、レジンセメントとして多用されるスーパーボンドなどもこのシステムに分類される。

3. コラーゲン線維の加水分解

酸処理を行うことにより問題が生じる。酸処理後、露出コラーゲン線維網へのレジンの浸透が不十分な場合、レジンに包含されていないコラーゲン線維が接着界面に残留する (図1)。図1を見ると、レジンの浸透していないコラーゲン層の空隙に硝酸銀が入り込み黒色に観察できる。この層を残留脱灰象牙質層と呼ぶ。未脱灰象牙質と樹脂含浸層の境界部分であると定義される場合もあるが、樹脂含浸層内の象牙質寄りと考えられる人もいる。厚さは数 μm からナノサイズのきわめて薄い層である。しかし、水分が浸透するには十分な大きさであり、長期的にはその水分浸透が、コラーゲン線維の加水分解を誘発し、接着構造の劣化を促進する¹⁾。しかし、なぜこの部分のコラーゲン線維が加水分解を受けるのか

は謎であった。この謎については学会などでも話題となっていた。

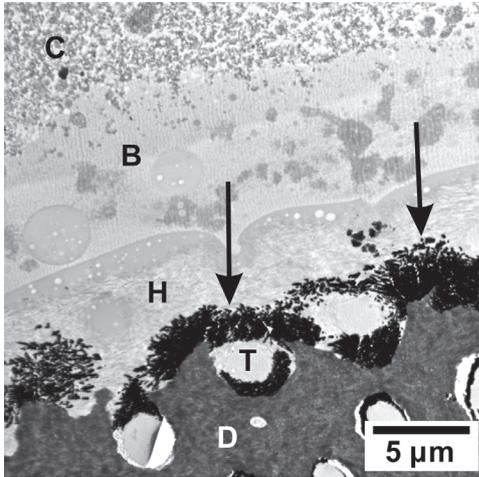


図1 レジン・象牙質接着界面の透過型電子顕微鏡像 (Total-etching (Etch-and-rinse) system により形成された接着界面)

樹脂含浸層底部(象牙質寄り)が硝酸銀により染色されているため(矢印)、染色された場所は残留脱灰象牙質層の特徴を示す。しかし、理論上、もっと薄い層の場合もあると考えられている(この画像は超微小領域で特徴的なものを選んでいく。)

B: ボンディングレジン, C: コンポジットレジン,
D: 象牙質, H: 樹脂含浸層 T: 象牙細管

2004年にPashley教授らは“コラーゲン線維の加水分解は、樹脂含浸層近傍の象牙質基質から放出されるMatrix metalloproteinases (MMPs)という酵素により引き起こされている”²⁾という概念を提唱した。ヒト象牙質には微量ではあるがMMPsと呼ばれる酵素が内在して、有機質を分解する。象牙質基質に内在するMMPsやそれに拮抗作用を有するTIMPs (Tissue inhibitors of MMPs)により骨や歯のリモデリングが行われている。ヒト象牙質においては、コラーゲン線維と象牙質基質の間にはMMPsが移動できるスペースがあり、MMPsはこのスペースを通路として象牙質内を移動していると考えられている。よって、このMMPsにより残留脱灰象牙質層のコラーゲン線維が分解されているのである。こ

の斬新な理論を最初に聞いた時には、個人的には懐疑的だった記憶がある。その後、Pashley教授らの研究室を中心とした数多くの論文(以降10年間で100本以上)からエビデンスは確立された。Pashley教授は自分でこのMMPの概念を提唱し、自分で証明したのである。この一連の劣化機序は酸処理剤を使用するレジンシステムには当てはまるが、最近の主流であるSelf-etching systemについては、残留脱灰象牙質層の存在に、まだ未解明な種々の見解がある。しかし、Self-etching systemにおいてもナノリーケージがボンディングレジン層や樹脂含浸層に観察されることから類似の劣化機序が存在すると考えられている。

4. まとめ

レジン・象牙質接着構造の劣化は咬合圧などに起因する物理的要因であると誰しもが考えていた。しかし、近年の一連の劣化に関する研究により、機械的な疲労要因の他に化学的要因がレジン・歯質接着構造の劣化に重要な影響を与えているという“意外性”が研究テーマとしては面白かったと個人的には考えている。最近では、このMMPsを抑制する材料を含有する接着性レジンシステムなども販売されている。このことから、劣化に関する一連の研究が、接着耐久性を向上させた新規接着性レジンシステムの開発に繋がり、最終的には患者様の利益に繋がったと言えるのではないだろうか。

参考文献

- 1) Hashimoto M, Ohno H, Kaga M, Endo K, Sano H, Oguchi H: *In vivo* degradation of resin-dentin bonds in humans over 1 to 3 years. *J Dent Res* 79: 1385-1391, 2000.
- 2) Pashley DH, Tay FR, Yiu C, Hashimoto M, Breschi L, Carvalho RM, Ito S: Collagen degradation by host-derived enzymes during aging. *J Dent Res* 83: 216-221, 2004.

次亜塩素酸ナトリウム処理法の開発

東京都新宿区開業 恵愛歯科
柏田聡明



1. 時代的背景

戦後の歯科医療における鑄造冠や陶材焼付鑄造冠の導入は、補綴装置の適合精度の向上、天然歯に準じた形態と審美性という進歩をもたらしたが、二次う蝕や歯根破折等のトラブルにつきまとい、修復歯の長期保存に問題を抱えていた。その克服のため、従来型セメントに代わり補綴装置と歯質を強固に接着する接着性レジンセメントが開発された。これに伴い、セメントの歯質-装置間の封鎖性、接着強さ、耐久性、操作性、被着面処理法等に関して、基礎的・臨床的研究が盛んに行われるようになった。

2. AD ゲル法（次亜塩素酸ナトリウム処理法）の着想と開発経緯

1982年に矯正歯科用接着材「オルソマイトスーパーボンド」、翌年には一般歯科用接着材「スーパーボンド C&B」が発売された。その有用性は目を見張るほどだったが、同年にインレー、クラウン、ブリッジ等の接着を目的に開発された「パナビア EX」が発売され、歯科用接着材の選択肢が広がった。

筆者は、余剰セメントの易除去性、耐水性、長期的安定を期待させる硬性の材質等の長所に着目し、さっそくパナビアの試用を始めた。結果は、エナメル質には強固に接着するものの象牙質への接着が不十分で、改善が必要であった。

象牙質への強固な接着を獲得するために筆者が考えたことは、象牙質のエナメル質化であった。象牙質は、大部分が無機質（ハイドロキシアパタイト）のエナメル質と異なり無機質と有機質（コラーゲン等）の複合体であることから、この有機質を除去することで、エナメル質と同様

のアパタイトリッチの被着面となる。

実際には、切削した象牙質表面にはスミア層があり、切削による損傷および切削熱により変質したコラーゲン（筆者は劣化コラーゲンと呼称していた）も含まれる。これらを酸処理で除去すると、劣化コラーゲンを含む脱灰されたコラーゲン層が存在する状態となる。これらの有機質を除去する薬剤があれば、象牙質のエナメル質化が達成できることになる。加えて、スミア層除去により、象牙細管内にも接着材が浸透しやすくなり、接着面積の増加およびレジクタグによる機械的嵌合力の増強も期待される（図）。

様々な薬剤を検討した結果、40%リン酸で約10秒間処理し、水洗後に10%次亜塩素酸ナトリウム（NaOCl）で1分間以上処理し、水洗・乾燥する方法に辿りついた。この方法で処理したヒト抜去歯の象牙質被着面のSEM像では、未処理の被着面にあったスミア層およびリン酸により露出したコラーゲンが溶解除去され、接着サンプルでは象牙細管中にはレジクタグが確認された。

さらに、小玉による、前述の歯面処理後にパナビアと樹脂成分が類似の「フォトボンド」で接着したTEM観察では、ハイドロキシアパタイトを含む0.5 μmの樹脂含浸層が確認されている¹⁾。この層は、接着阻害因子となるスミア層、コラーゲン層が介在せず、健全象牙質内にレジンから象牙質に向かって移行的に形成されていることから、安定した接着が示唆された。また、同様の歯面処理後の「パナビア 21」の接着強さは、未処理と比較して2倍近い値を得た。

次亜塩素酸ナトリウムは製品化にあたり、臨床上の操作性向上を目的に増粘材を配合し、

「AD ゲル」と名付け、1990年に40%リン酸「K エッチャント GEL」と組み合わせた処理法を「AD ゲル法」と命名した。

3. AD ゲル法の有用性

パナビアの改良とともに、AD ゲル法はその接着耐久性の向上だけでなく、さまざまな治療にも大いに役立つことが、種々の研究によって証明されてきた²⁾。

※ただし、AD ゲルは、パナビアの接着性向上を目的に開発しており、その他の製品と併用時の性能を保証するものではない。

1) 長期間の接着耐久性

森田による、合着クラウンに対する30kg・10万回の繰り返し荷重試験では、AD ゲル法で処理し、パナビアフルオロセメントで合着した試験片において、辺縁漏洩がなく支台歯マージン部のセメントの構造も安定しており、長期間の接着耐久性に優れていることが示された³⁾。

2) 耐酸性層の獲得

臨床では、補綴装置と象牙質とのマージン部における二次う蝕にしばしば遭遇する。対策は接着による確実な封鎖であるが、象牙質を耐酸性に改質するのも有効である。パナビアフルオロセメント以降のパナビアは、フッ素徐放性を有するため耐酸性層を形成する。このときADゲル法で処理すると、フッ素の浸透を阻害する象牙質表面のコラーゲンが除去され、未処理と比べ明確に広範囲の耐酸性層が獲得されることが、EDS分析で確認された。

3) 接着性レジンによる直接覆髄（断髄）

う蝕による軟化象牙質除去後の露髄部位には、細菌に汚染されたスミア層が存在し、象牙細管内にも及ぶ。ADゲル法を用いることによりこれらを効果的に殺菌・除去することが可能になり、接着性レジンによる直接覆髄（断髄）の成功率が格段に高まった。

4) 知覚過敏処理の前処置

象牙質知覚過敏の治療にあたり、歯面への薬

剤塗布や接着材による処理を行うことが多い。このとき前処理としてADゲル法を用いると、歯面と象牙細管の汚染物質や細菌が除去されるため、薬剤の浸透性と封鎖効果が向上する。

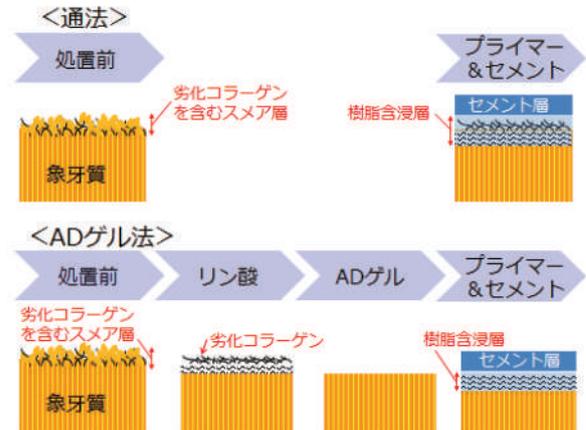


図 ADゲル法における接着イメージ

5) 感染根管治療における化学的清掃

感染根管治療において、根管拡大後ADゲル法を用いると、孔の内面、象牙細管内、側枝内等の細菌と汚染物質が除去される。また、ADゲルを孔に塗布しながら根管拡大すると、化学的清掃も同時に行える。さらにADゲルはファイルの滑りをよくし、ファイルの破折の危険性が減少する利点もある。

補綴歯科治療にADゲル法（次亜塩素酸ナトリウム処理法）を導入することは、治療の確実性の向上と、歯冠補綴歯の長期的予後の向上に大きく貢献するものと考えられる。

文 献

- 1) 小玉尚伸：象牙質接着に関する研究－象牙質表面処理が接着性レジンセメントの接着性に与える影響について。接着歯学 15; 1-20, 1997.
- 2) 柏田聡明, 加藤正治, 森田 誠：補綴修復イノベーション。医歯薬出版：東京, 2007, pp 28-41.
- 3) 森田 誠：繰り返し荷重をかけたクラウンの辺縁漏洩に関する研究。補綴誌 49; 697-707, 2005.

サンドブラスト処理

岡山大学名誉教授
山下 敦



1. Buonocore の歯質エッチング法で開幕した「接着性ブリッジ」

Buonocore, MG (1955年) が、エナメル質のリン酸エッチング面に審美性レジンが接着することを見いだしてから 20 数年後に、保存領域で進展した審美性充填材を用いて、欠損部両隣接歯隣接面を酸エッチングし、レジン人工歯や抜去歯を接着させる欠損補綴法が発表され始めた。

Buonocore のリン酸エッチング法は、審美充填材の漏洩防止はもとより、歯を障害しない欠損補綴法や動揺歯を咀嚼機能に参画させるなど画期的技法の幕開けに繋がった。しかし、当時の審美性充填材は、歯科用金属との接着が強固でなかったため、欠損補綴への応用には多くの問題が残っていた。

2. Buonocore の歯質被着面処理に勝る金属被着面処理を求めて

1975年世界に先駆けて増原らによって開発された MMA-TBB-O 系接着性レジンには、金属にも接着すると謳われた。当時金属との接着には、金属被着面の酸液浸漬あるいは金属を加熱して酸化被膜の生成する方法がとられていた。

一方、工業界には力学的除去加工法と化学的除去加工法がある。前者は装置が大掛かりで歯科には使えない。後者は金属組成が絡み、操作が複雑になる。そこで、チェアーサイドで簡単に使える金属被着面処理をあれこれ検討したが、あるとき鑄造冠等の機能的咬合調整法として考案したエアブラシ法¹⁾ (1969年) に多用しているガラスの彫刻などに使う Air Eraser (図1) のことが頭をよぎった。



図1 Air Eraser

上: Paasche Air Eraser spray (ガラス彫刻に使用)
下: 歯科用に作られた Micro Etcher IIA (Danville Materials)

クラウンの適合チェックは内面に Paasche Air Eraser spray でアルミナを吹き付けて内面を曇らせ、不適合部を輝点(面)として見出し、削除して適合精度を上げるが、曇った面を拡大して見たことはなかった。機能的咬合調整法は、鑄造冠などの咬合調整に、咬合紙で意識レベルの削除調整後、アルミナの入った Paasche Air Eraser spray で咬合面を曇らせ、チェアーサイドで干しブドウ 5 粒を咀嚼させるか、1 週間後の意識下レベルでの異常接触を輝点(面)として見出し、削除、調整するもので、もしかしたらこの「アルミナで曇らせる」方法が金属被着面処理に使えるのではないかと考えついた。

3. 強力な接着強さが得られるサンドブラスト処理

サンドブラスト処理は、金属被着面に凹凸を

作って被着面積を増加させ、表面に微小なクラックを作ることによって接着材の食い込み (inter locking) を起こさせて接着性を向上させる (図2)。

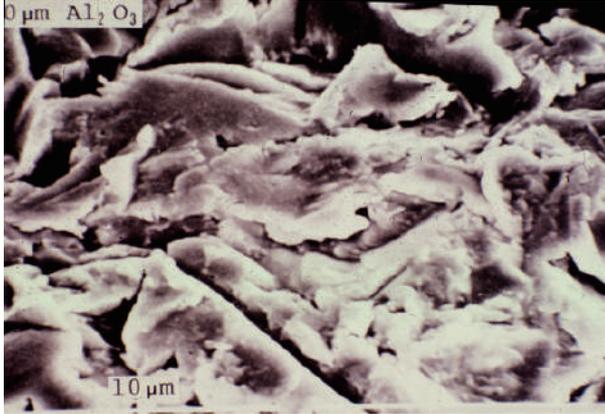


図2 ブラスト処理面の電顕像

また、アルミナ砥粒の大きさを種々検討したが、パーシェ社の 50 μm が最も接着が強く、吹き付け距離 (被着面からがノズル間) が 5 mm で約 5 秒間の吹き付けで高い接着強さが得られた²⁾ (図3)。

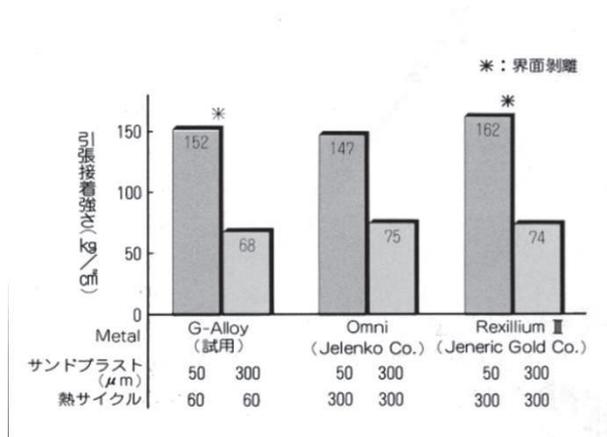


図3 Ni-Cr系合金に対するアルミナ粒度の違いがサーマルサイクル後の接着強さに及ぼす影響²⁾

それ以外にメカノケミカルなスリップステップ、転位末端、格子欠陥の発生などが化学的に活性点として作用している他に、エキソエレクトロン(exoelectron現象³⁾またはKranmer効果)が伴う。これは、サンドブラスト処理直後、金属

表面から一過性の電子放射が室温でも起こる現象で、この電子は金属表面で種々の化学反応を起こし、金属被着界面での接着材の重合硬化にきわめて有効に働き、高い接着能を備えるにいたる。しかし、経時的とともに衰退することがわかっている。

サンドブラスト処理は金合金被着面処理に留まらず、陶材やコンポジットレジンの被着面処理にも使用できる。簡易で強力な接着が得られるサンドブラスト処理は、接着の必須ツールとして世界で使われている (図4)。



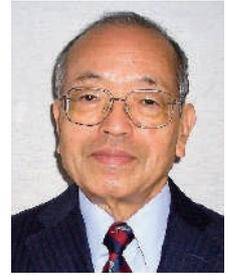
図4 パーシェ社の平均粒径 50 μm のアルミナを用い、吹き付け距離 5 mm, 約 5 秒間の吹き付けで最も高い接着強さが得られる。

文献

- 1) 三谷春保, 山下 敦: エアブラシと食品咀嚼法併用による“機能的咬合調整法”. 歯界展望 34; 177-184, 1969.
- 2) 山下 敦, 山見俊明: 架工義歯における接着性レジンの応用 その1. 歯科用非貴金属合金の種類と金属被着面処理が接着力に及ぼす影響について. 補綴誌 26; 584-591, 1982.
- 3) 佐野教男: 個体の exo-electron 放射. 電気化学 134-245, 1966.

レジン前装冠のマイクロビーズ

元長崎大学教授
熱田 充



歯冠色のレジンが、クルツァー社で初めて開発されたのは第二次大戦中であるが、前装材料として我国にも普及し始めたのは、イボクラール社の硬質レジン「パイロプラスト」が半世紀前に発売されてからであろう。各色を小スパチュラ等で積層し、熱風で固めながら築盛する手法は、ポーセレンワークを模しており斬新だった。しかしながら、陶材焼付冠ではメタルコーピングに直に焼付けられるのに、レジンを保持する突起物が欠かせなかった。また、レジンの熱膨張係数はメタルフレームの数倍も大きく、ループやバー状の突起を数個つけるだけでは、やがて接合界面に隙間が生じ、侵入した細菌や食物残渣等による歯頸部変色や辺縁歯肉の慢性炎症・退縮を起こすことがあった。1974年に提唱した0.5ミリ前後の専用ビーズを小筆で一個ずつ拾い、等間隔に並べる手法は船舶の鋼板をリベットで結合させてきた造船界のデータを援用したもので、キャスト後にビーズの上半分を研削すればそう邪魔にもならないが、できればそれも使わずに済ませたかった。金銀パラジウム合金に接着するプライマーを探したが、耐久性に難があって頓挫していた(1974年)。そうこうする内に、直径0.2ミリ弱の球形パウダーを、粘着剤を塗布した前装面にふり掛けてキャストすると簡便で確実に有効なアンダーカットを得られる画期的な手法が考案された¹⁾。粒径が従来の半分弱のパウダーは見た目にはかなり細かく、認知されるまでにかかなりの期間を要した。一方、いわゆ

るノンリテンション法への挑戦には、接着ブリッジ研究の成果を活用した。接着歯学研究会が発足した頃から、接着ブリッジへの関心が増し、その成果として非貴金属、そして貴金属にも強固に接着させる手法が逐次報告された。実験室での良好なデータに基づき、臨床治験を実施した。金銀パラジウム合金製のメタルフレームを1回加熱法で被着面処理し、4-META含有の接着性オペーク(試作品)を使用した。約半年から2年間経過した時点での前装レジンの脱落率は11%で、ほとんどがメタルとオペークの界面で剥離していた²⁾。



図1 レジンの剥離が進行中(8年後)

8年後にブリッジを撤去した時レジンも外れたが、剥離が進行しているのが確認できた。接着だけに頼らない維持方法の必要性を痛感した症例であった(図1)。

マイクロビーズの有効性の再検証が約20年後に舟木によって行われている³⁾。レーザーで一定間隔に穴を穿けた基板の上に、直径0.2ミリのビーズを並べキャストし、間隔が異なる6種の試験片を作製した。頂上が隠れるようにオペークを塗布・重合して引張試験を行い、強度測定と側面からの破断面観察をした。間隔が0.5~1倍で最大値になり、レジンはビーズ間に残っていた。2倍以上では、ビーズの下半分のアンダーカットに残っているだけで強度は下がった(図2, 3)。ちなみに、振りかけ法では平均で約0.5倍の間隔になる。

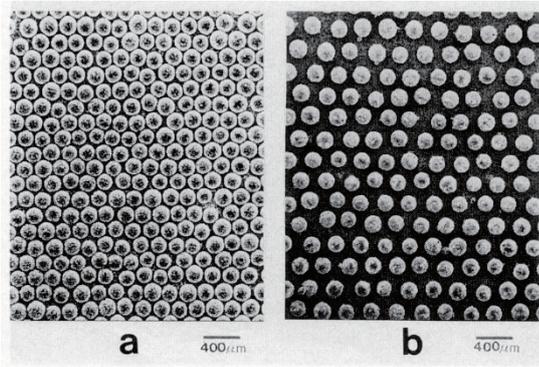


図2 铸造後のビーズ
ビーズ間距離 a:0, b:0.5 倍

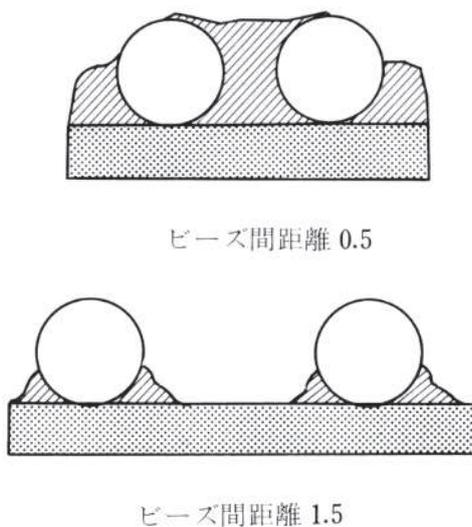


図3 引張試験後の破断面
ビーズ間距離 上:0.5 倍, 下:1.5 倍

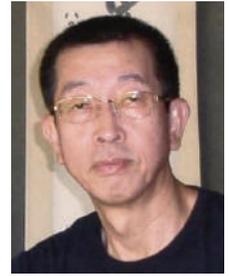
また、臨床例では歯頸部や外周などにビーズを付けたくないケースもあるが、40%削減しても金属接着プライマーを併用すれば対処できた。以上、筆者が関わった20年に及ぶレジン本体の改良と併行して進めたリーケージ防止策は、硬質レジン前装冠の保険適用範囲の拡大に多少なりとも貢献できたと思う。ただ、ノンリテンション法で前装したレジンが脱落の兆しとして一端から捲れるのがずっと気になっている。もともと異質な金属とレジンを無理やり結び付けても、過酷な口腔環境に曝され続ければお互いの地が出て別れ話になるのではないか。倦怠期の老夫婦なら先々のことを慮って我慢するのにとっと思ってしまう。「接着」に魅了され、過大な期待を抱いてしまった感もあるが、今年のノーベル化学賞に選ばれたR. ヘンダーソン氏らの「クライオ電子顕微鏡」を使えば、ナノレベルを超えて原子レベルで微細構造を観察できるという。接着のメカニズムや経時変化を可視化できたら、もっと確信をもって患者さんに対応できるはずだとの長年の夢がかなうかもしれない。息の長い仕事であろうが、前装冠が陶材焼付冠に限りなく近づくと日を待ちたい。

文献

- 1) 田中卓男, 熱田 充, 内山洋一: 硬質レジン前装冠の維持装置—球形パウダア—状維持装置と他の維持装置との維持力と辺縁封鎖性の比較. 補綴誌 20; 97-106, 1976.
- 2) 熱田 充, 黒岩 学: 接着性オペークレジン応用の硬質レジン前装冠の製法と臨床経過. 補綴誌 28; 816-824, 1984.
- 3) 舟木和紀: リテンションビーズと接着材の併用によるレジン前装冠の研究. 補綴誌 38; 211-220, 1994.

メタルフレームから突出しない 前装レジン維持装置の開発 -ピッチェイニングコロージョンの応用-

鹿児島大学名誉教授
田中卓男



1976年4月、北海道大学大学院3年生になった私は、補綴学第2講座の内山洋一教授、熱田充助教授のもとでメタルとレジンの結合について研究を行っていた。2年生ですでにレジン前装冠のパウダー維持装置の研究が終って海外誌に投稿しており、これを博士論文にして、残る2年は溪流釣りで過ごそうという狸の皮算用にふけていた。もちろん現実には甘くはなく、私の楽しい大学院計画を知った両先生から大目玉を喰い、次のテーマを探して研究に取りかかれという無情な宣告である。

泣く泣くテーマを探すなか、電解腐食させたCo-Cr合金はセラミックスの焼付強さが向上するという海外論文に目を留めた。これをレジン前装冠メタルフレームに応用すれば維持装置にできると考えたが、私には電気化学的腐食に関する知識が皆無なため工学部を訪ねてみた。偶然のぞいた金属工学の研究室においでだったのが川島功先生である。同年輩で相談しやすかったことから、電解腐食を生じさせるアンプの試作をお願いしてみた。この図々しい願いを聞き入れていただいた先生にはいくら感謝してもしきれない思いである。先生はその後、東北歯科大学で生体材料学の教授に就任されている。アンプも完成してNi-Cr合金に電解ピッチェイニングコロージョンを生じさせる実験に取りかかった。これは陽極酸化で生じたNi-Cr合金の不動態皮膜を塩素イオンで局所的に消失させ、その部分の合金だけを電解して無数のピットを発生させようというのである。最初は合金表面に電解液

が馴染まず苦勞したが、この問題はサンドブラストにより合金表面の濡れを改善することで解決でき、7月になった頃には図1に示すようなピットが順調に発生するようになっていた。

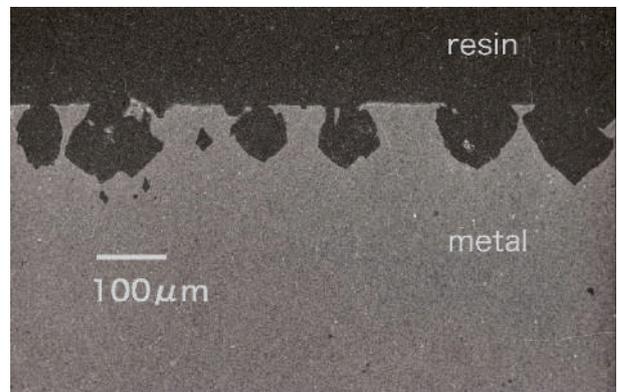


図1 Ni-Cr合金に生じさせたピットの断面SEM像

あとは維持装置として最適な電流値や処理時間を決めれば良かったのに、突然、ピットが生じないという現象が発生した。それまでと同じ条件で電解処理してもメタルの全面溶解ばかりが繰り返され、ピットはまったく生成しなかった。ありとあらゆる条件を試した1か月後になってやっと、夏になり札幌の気温が上昇したことが原因と判明した。当時は研究室にエアコンがなく、室温が高くなって電解液温度も上昇、溶存酸素量が減ったためである。電解液の溶存酸素が減ると、陽極酸化させてもNi-Cr合金に酸化膜ができなくなり、全面溶解が生じていた。処理前に電解液をスターラーで攪拌して溶存酸素を多くすることでトラブルは解決したが、私にとってなんとも悩ましく苦しい1か月であった。し

かし、実験を気温が高い夏期になって始めていたら、最初からピットが生じなくてこの研究を諦めていたかもしれないと、自分の運の良さにとにかく感心したものである。その後は順調にピット生成条件を決定でき、10月にはレジ前装冠を作って患者さんに装着するまでに至った。



図2 ピットを生じさせたレジ前装冠のメタルフレーム



図3 オペークレジンを重合させたメタルフレーム

図2のようにメタルフレーム内部に生じさせたピットが維持装置のため、リテンションビーズのような突出はない。図3はオペークレジンを重合させた状態で、薄く均一なオペーク層が得られている。このピット維持装置の採用により、メタルボンド冠に匹敵する審美性だけでなく、良好な維持力や辺縁封鎖性を得ることができた。成果を大学院在学中の最後の論文として、*Journal of Prosthetic Dentistry*¹⁾へ投稿したところ、メリーランド大学のVan P. Thompson教授が、この維持装置を接着ブリッジの前身のメリーランドブリッジに応用した。リテーナー

内面にピットを生じさせ、リテーナーと装着用コンポジットレジンの強固な結合を実現させたのである。それまで前装冠維持装置しか思いつかなかった私は、視野狭窄と知識のなさを悔しい思いで反省することになった。

しかし、ピッティングコロージョンの研究は、この後の私の人生に大きな影響をもたらした。大学院修了後、東京医科歯科大学の医用器材研究所に派遣されたが、配属先の有機材料部門は増原英一教授、中林宣男助教授、今井庸二助手、お目付役が永田勝久教授であった。いずれも日本有数の有機材料学者であり、門外漢の私はまさしく狼の群に放り込まれた子羊である。そのような中、金属の電気化学的挙動をほんの少し齧っただけでも、有機材料の専門家ばかりの中では少しは役に立つかもしれないということで、私の研究テーマは歯科用途への検討が始まったばかりの4-METAモノマーを応用して、金属接着システムを開発することとなった。そしてNi-Cr合金の酸化処理で4-METAレジンの接着性が飛躍的に向上すること²⁾、加熱酸化した貴金属合金が強い被着性を有すること³⁾などを報告した。この後30年にわたって接着ブリッジを研究テーマとしたが、ピッティングコロージョンの研究がその原点となっている。

文献

- 1) Tanaka T, Atsuta M, Uchiyama Y, Kawashima I: Pitting corrosion for retaining acrylic resin facings. *J Prosthet Dent* 42; 282-291, 1979
- 2) 田中卓男, 永田勝久, 中林宣男, 増原英一: 鑄造用Ni-Cr合金に接着するレジンの研究/ 不動態皮膜による接着耐久性の向上. *歯理工誌* 20; 221-227, 1979.
- 3) 田中卓男, 永田勝久, 竹山守男, 中林宣男, 増原英一: 歯科用合金に接着するオペークレジンの研究. *歯理工誌* 21; 95-102, 1980.

スズ電析法

岡山大学名誉教授
山下 敦



1. Ni-Cr 系合金の被着面処理法に続く「金合金との接着」を模索

MMA-TBB-O 系接着性レジンとは、歯科用貴金属合金、非貴金属合金のいずれにも接着すると言われたが、その接着強さは合金の組成と合金表面にできる酸化被膜の性状の 2 要素によっても接着強さにかなりの差が生じる。

一般に合金表面に高分子接着剤を接着させる場合の前処理法は、機械的研磨、化学処理、電解酸化処理、高温加熱処理があり、4-META 接着性レジンに Ni-Cr 合金に接着させる前処理として、硝酸による化学処理が取られていたが、強力な接着強さではなかったため、私はサンドブラスト処理後、酸化-還元過程を利用した EZ-オキサー法を開発し、強力な接着強さが得られるようにした。また、保存・補綴領域では生体親和性、適合性などから歯科用貴金属合金との強力な接着が切望された。

2. 接着する元素金属は何？から始めた基礎実験

新規接着材が Ni-Cr 系金属に強固に接着するようになったことから、金合金との接着研究が進んだ。研究は母金属表面自体を過マンガン酸で処理する方法と金合金を加熱して合金に含まれるわずかな銅の酸化面に接着させる方法が試みられていた。しかし、いずれの方法も口腔内の咬合力に耐え得るほどの接着強さと耐久性ではなく、操作もかなり煩雑であった。

そこで私は、母金属表面の改変ではなく、金合金表面に新たな接着性に優れた異種金属皮膜を生成するのが有利でないかと考えた。

岡山大学に赴任して間もない頃、倉敷市にある水島製鉄所から歯科診療を含む健康管理室の設計依頼を受けて協力させて頂いたことを思い出して、水島製鉄所の研究室にお願いして 10 種類の元素金属の提供を受けた。

実験は各元素金属に SUS 304 円柱棒をハンダ付けして接着材パナビア EX と接着し、引張接着試験に供した。

表 1 パナビア EX の各種元素金属への接着強さ¹⁾

元素金属	接着強さ (kg/cm ²)	S.D.
Au	9	12
Pd	69	54
Rh	126	58
Ti	194	124
Fe	274	64
Co	358	135
Ni	361	109
Cr	408	86
Zn	415	57
Sn	476	65

結果は表 1 に示すように、Au は元素金属中最も低い接着強さで、Sn が最高値を示したことから、金合金母金表面に異種金属皮膜を電析するクエン酸 Sn メッキ浴装置を試作して各種金合金被着面処理法と比較した。金合金を前処理であるサンドブラスト処理のみとサンドブラスト処理後、4 種類の処理をした中で、Sn 電析処理したものが、接着強さならびに耐久性ともに最高値を示した (表 2)。これは、保存・補綴専用で作られた接着材パナビア EX には、パナビアに含有するリン酸エステル系機能性モノマーの構成原子団のリン酸基 (P-OH, P=O) と Sn 金属

表面に生じた数オングストロームの酸化被膜との間に形成される水素結合や分子間力（ファンデルワールス力）により得られる強固で化学的な分子レベルでの化学結合が相まって強力な接着が得られたものと思われる。

表 2 Sn 電析その他の金属被着面処理を施した際の 70℃水中浸漬前後の接着強さ

金属被着面処理	浸漬期間(日)	0	30	60
サンドブラスト処理+ Sn電析処理(4V 200mA)		506(107)	333(104)	267(80)
サンドブラスト処理+ 電気化学的酸化処理 (Ez-Oxisor)		374(102)	302(73)	202(50)
サンドブラスト処理+加熱処理		231(42)	211(51)	185(39)
サンドブラスト処理		180(30)	108(51)	88(13)
サンドブラスト処理+ 過マンガン酸処理		136(26)	105(21)	80(51)

kg/cm², () : S.D.

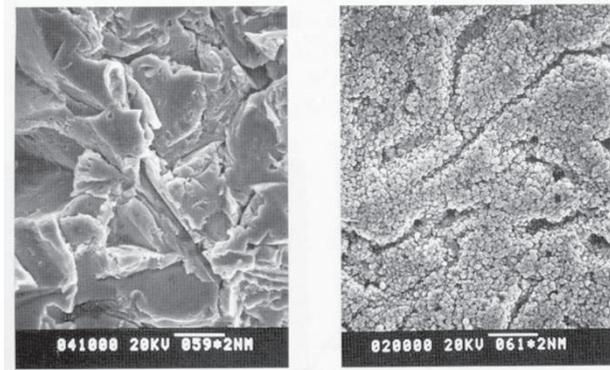


図 1 サンドブラスト処理面（左）と Sn 電析面の SEM 像

サンドブラスト処理と Sn 電析面の電顕像からサンドブラスト処理により生じた凹凸微細構造を残しながら、Sn 結晶粒が金属表面を十分に被覆している性状が認められる（図 1）。Sn 電析装置の電流は 200 mA で最も高い接着強さが得られた。

以上から、金属被着面にはサンドブラスト処理による金属表面の微細凹凸構造の形成に続き、必ず強固な分子レベルでの化学結合が得られる処理法を併用する必要があることが分かる。図 2

は市販された Sn 電析装置「クラエース」である。

「クラエース」は金属被着面以外の金属面に Sn が電析されないようにスティッキーワックスでシールするのが煩雑なため、電析液を筆に含ませて塗布する「クラエースミニ」に改良した。奇特定の臨床家は今もなお Sn 電析装置「クラエースミニ」を使っておられる。図 3 は、下顎左側第一大臼歯、欠損の接着ブリッジの金合金リテーナーを、Sn 電析した内面である。



図 2 Sn 電析装置「クラエース」²⁾



図 3 下顎第 1 小臼歯欠損の接着ブリッジリテーナー内面を Sn 電析したところ。Sn 電析されたリテーナー内面は銀白色になっている。

文 献

- 1) 山下 敦, 近藤康弘, 藤田元英: 歯科接着性レジン・パナビア EX の歯科用合金に対する接着強さ その 2. 貴金属合金との接着について. 補綴誌 28; 1023-1033, 1984.
- 2) 山下 敦, 柏田聡明: デンタルハイテクシリーズ① 接着性レジンの補綴臨床. 日本歯科出版: 東京, 1985.

貴金属合金と強固な接着を実現するための 合金表面改質法

北海道医療大学名誉教授

大野弘機



1. アドロイ改質法の開発

カルボン酸系の 4-META は卑金属に対する接着性は強固であるが、貴金属に対しては接着性が劣る。そこで、貴金属合金と 4-META レジンを接着するため、貴金属合金表面を卑金属化する方法が考えられた。高温酸化法（田中卓男，1979 年）と Sn 電析法（山下 敦，1984 年）である。もっと簡便な方法はないかと考え、液状の Sn (25 wt%) -In (75 wt%) 合金をスズ棒で擦りつけ、拭き取る方法を考案し、Adhesion Alloy から Adlloy (アドロイ) と命名した¹⁾。現在、臨床で利用されている貴金属合金の表面改質法は金属接着プライマーのみであるが、4-META 含有加熱重合型レジン（メタデント，サンメディカル）を貴金属に接着させる場合には金属接着プライマーは無効である。この加熱重合型レジンに有効な合金表面改質法を調べたところ、Sn 電析法（クラエースミニ）とアドロイのみであった（図 1）²⁾。アドロイの効果を図 2 に示す。図は、リテンションホールを有する金銀パラジウム合金板上に 1.5 mm 厚さの透明な 4-META 含有加熱重合型レジンを重ね、レジン側から接着界面を観察したものである³⁾。いずれも赤色の色素に浸漬した。

(a) はアドロイ改質，(b) は改質なしの試験片である。ホール周辺に形成されたレジンのクラックと色素浸入の状態からアドロイ改質法の接着への効果は明瞭である。さらに、レジンのクラックは、重大な示唆を与えてくれる。アドロイで改質した表面 (a) では共有結合（結合エネルギー：60～800 kJ/mol）を切る（クラックの存在）よりも接着界面の接着力が大きいこ

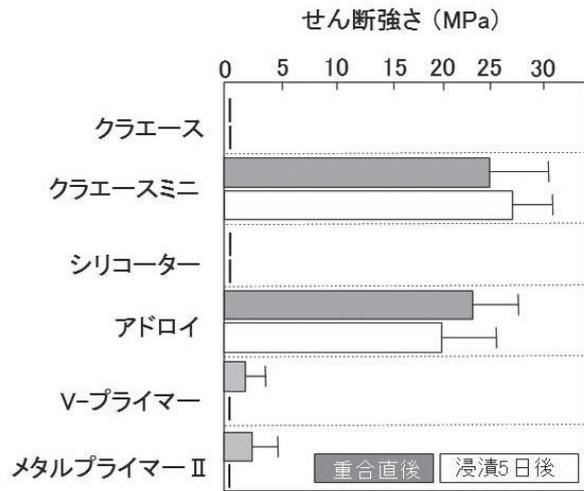


図 1 各種表面改質法で処理した金銀パラジウムと 4-META 含有加熱重合型床用レジンの接着強さ（重合直後および水中浸漬 5 日後における強さ）²⁾。

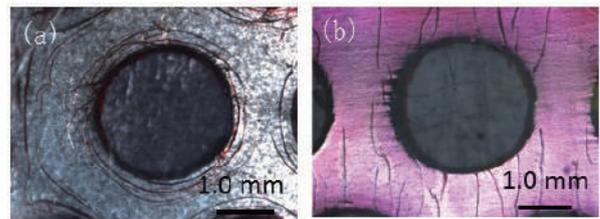


図 2 リテンションホールを有する金銀パラジウム合金板上に透明な 4-META 含有加熱重合型レジンを重ね、レジン側から観察されたクラック。(a)はアドロイ改質，(b)は改質なし。いずれも赤色の色素に浸漬した³⁾。

とを示している。アドロイ接着界面の化学結合が水素結合（8～30 kJ/mol）であるならば (b) のようなクラックになると予想できる。すなわち (a) のクラックは、改質後の接着界面の結合はイオン結合（600～1200 kJ/mol）であること

を確信させる事実であるということである。この方法は完全に忘れ去られているが、4-META含有加熱重合型レジンには有効である。再登場の機会を期待したい。

2. 化学的結合と機械的結合の融合

14K 金合金を 800°C で 1 時間、大気中で加熱すると合金表面に銅の酸化物が形成されるとともに、合金内部にも粒界に沿って Cu₂O の内部酸化粒子が形成される。酸洗いを施すと内部酸化粒子が除去され、合金表面が多孔質構造となる。これを多孔質表面構造 (Porous Surface Structure, PSS) と名づけた。接着強さに及ぼす PSS の効果を引張試験で調べた (図 3) ⁴⁾。4-META は、貴金属には有効な接着効果を示さないで、貴金属に接着性を有するメタルプライマー II (ジーシー) を併用した。

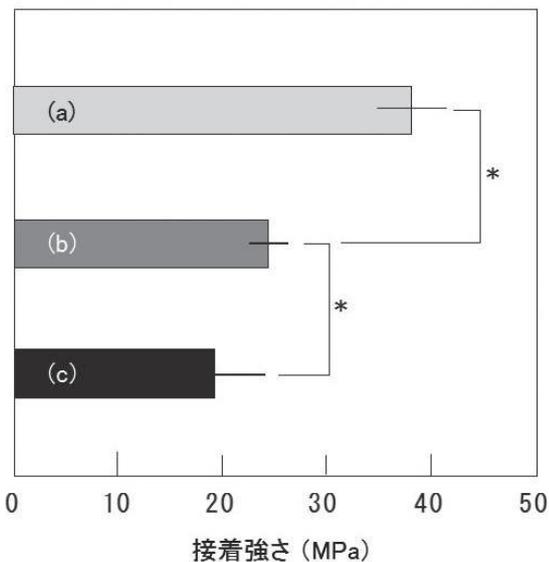


図 3 接着強さに及ぼす合金表面多孔質構造 (PSS) の効果

(a) 化学的結合+機械的結合, (b) 化学的結合のみ, (c) 機械的結合のみ (*: $P < 0.05$, one way ANOVA)⁴⁾

PSS に対する接着強さは、4-META レジンとメタルプライマー II を組み合わせた場合 (Mechanical + Chemical) において 38 MPa であった (a)。さらに、PSS と接着性のない常温

重合レジンとの接着強さ (Mechanical) を求めたところ、19 MPa であった (c)。次に、Mechanical 要素を排除して、Chemical 要素のみの接着強さを測定しようとした。この時、合金表面は平坦で、なおかつ合金の組成が PSS の表面組成と同一であることが求められる。そこで、金合金の PSS にガラス板をあて、2 t の荷重で平坦にした。この面にプライマーを塗布した場合の接着強さは 24 MPa で、メタルプライマー II の化学的接着効果を確認できた (b)。この結果から、接着強さに及ぼす PSS の機械的結合の効果は、機械的結合と化学的結合による複合効果の約 1/2 であることが判明した。

口腔内における接着界面の劣化で、先ず起こるのは化学的結合の消失である。この劣化は、水の存在を考えると十分に想定できることである。接着構造における化学的結合が破壊した場合、最後に接着構造物の結合を支えるのは機械的結合である。このような技術が生かされ、金属接着が歯科臨床で信頼される技術として確立されることを切に願っている。

文 献

- 1) Ohno H, Araki Y, Endo K: A new method for promoting adhesion between precious metal alloys and dental adhesives. J Dent Res 71; 1326-1331, 1992.
- 2) 大野弘機, 小西洋次, 平井敏博, 他: 加熱重合型床用レジンと貴金属合金メタルフレームの接着. 接着歯学 15; 54-63, 1997.
- 3) Ohno H, Endo K, Nagano-Takebe F, Ida Y, Kakino K, Narita T: Analysis of residual stress in the resin of metal-resin adhesion structures by scanning acoustic microscopy. Dent Mater J 32; 920-927, 2013.
- 4) Ohno H, Endo K, Hashimoto M: New mechanical retention method for resin and gold alloy bonding. Dent Mater 20; 330-337, 2004.

MPMA および VBATDT の開発

元東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 分子制御分野
門磨義則



1. 化学吸着による貴金属接着性を有する MPMA モノマーの登場

接着性モノマーの基本構造は、重合性基、連結性基および接着反応性基から構成されている。接着反応性基は被着体金属表面に結合する官能性基であり、貴金属接着性モノマーの開発においても最重要因子であった。貴金属接着性モノマーの接着反応性基探索の過程で、古くから含イオウ系ポリサルファイド・ラバー印象材などが金、パラジウムなどの貴金属や金合金に強く付着することが知られており、またスルフィド(-S-)系化合物やメルカプト基(-SH)を有する化合物が金の表面に吸着して安定な単分子膜を形成することから、貴金属接着性モノマーの接着反応性基に含イオウ系官能性基を導入することを思いついた。実際に、メルカプト基を有するモノマーを貴金属に塗布すると、接着性能が向上することが認められたので、本格的なメルカプト基含有モノマーの合成に着手した。その中でも、チオフェノール系の N-(4-メルカプトフェニル)メタクリルアミド (MPMA) はとくに有望であった (図 1)。

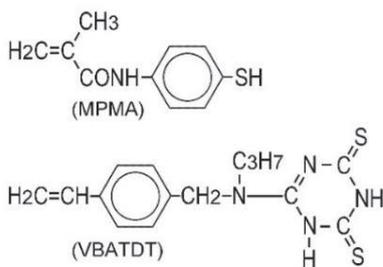


図 1 MPMA および VBATDT の化学構造

MPMA を貴金属の表面処理に用いると、レジンの接着耐水性が著しく向上することを 1986 年に報告した¹⁾。処理表面の ESCA 分析では、

MPMA 中のメルカプト基が貴金属表面に強固に化学吸着することが示された。この MPMA の成功を契機に含メルカプト基モノマーの開発競争が始まった。しかしながら、含メルカプト基モノマーは概して化学的な活性が高いことから安定性に劣り、硬化過程の重合反応にも関与するために、使用方法が制限され、用途が限られることから実用化には至らなかった。安定で汎用性の貴金属接着性モノマーにはさらに巧妙な分子設計上の工夫が必要であった。

2. 化学的安定性と貴金属への吸着活性を有する VBATDT モノマーの開発

実用的な貴金属接着性モノマーに要求される保存時の安定性と貴金属表面における吸着時の化学的活性を同時に可能にする方法を探索した過程で、互変異性化の利用が提案された。具体的にはチオン-チオール型の互変異性を貴金属接着性モノマーに導入するというもので、チオン型が安定構造であり、チオール型が活性構造となる。分子設計に基づいて、接着反応性基にトリアジンジチオン構造を導入した 6-(4-ビニルベンジル-n-プロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオン (VBATDT) が合成された²⁾。VBATDT は固体状態やアセトン溶液中では安定な-NH-CS- (チオン型) であることが NMR 解析で示された。また、VBATDT を金コロイド表面に吸着させると、吸着時に-N=CSH- (チオール型) に互変異性化し、プロトンを 2 つ失って金との間に化学結合様構造を形成することが表面増感ラマン散乱分光法で示された。こうして VBATDT が状態に応じて、ジチオン型、チオン-チオール型、ジチオール型に互変異性化することが確認され

た (図 2).

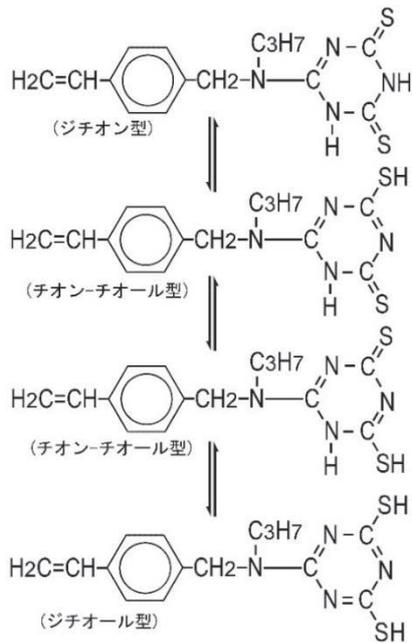


図 2 VBATDT の互変異性化

VBATDT で処理した貴金属や貴金属合金に対する MMA-PMMA/TBBO 系レジンの接着耐水性を検討した結果, VBATDT プライマーは MPMA プライマーを凌駕する接着耐水性を示した. VBATDT を成分とする初の貴金属接着性プライマーは V-プライマー (サンメディカル) として 1994 年に製品化された.

3. VBATDT を用いた歯科用金属接着性プライマーへの展開

VBATDT は貴金属専用であり, 卑金属には効果を示さなかった. そこで, 貴金属, 卑金属両用の接着性プライマーを実現するために, VBATDT と卑金属接着性モノマーのりん酸 10-(メタクリロイルオキシ)デシル (MDP) を併用する方法が試された³⁾. この併用では, 被着体表面で VBATDT と MDP の競争吸着が起こる. 赤外・ラマン分光法を用いた検討により, 金基板には MDP の濃度に依らず, VBATDT が優先的に吸着されるが, 金銀パラジウム合金基板では MDP もりん酸基の水素を解離して吸着することが示された. 吸着した VBATDT の配向状態は被着体の種類で異なり, 金基板では吸着部位の

対称軸が基板上面に対してほぼ垂直になるのに対し, 銀, 銅基板では吸着部位の対称軸が傾き, 吸着力の低下が生じていると考えられた. 表 1 に, 各種接着性モノマーでプライマー処理した被着体合金同士を MMA-PMMA/TBBO 系レジンで突き合わせ接着後, 4°C と 60°C の熱サイクルを 2000 回負荷した場合の引張接着強さを示す.

表 1 金属接着性プライマーの効果(MPa)

合金	プライマー処理に用いた金属接着性モノマー				
	無	MDP	MPMA	VBATDT	VBATDT & MDP
金合金	2	0	22.6	48.6	44.0
金パラ	2	1.7	28.7	46.4	43.6
銀合金	0	21.5	28.4	53.8	42.9
Ni-Cr	0	52.7	0	0	39.0
Co-Cr	0	41.8	0	0	35.0
Sus 304	0	55.6	0	0	45.3

VBATDT と MDP の併用プライマーは広く歯科用金属全般に有効となることから, アロイプライマー (クラレメディカル) として 1998 年に製品化された.

このように, VBATDT は初の本格的貴金属接着性モノマーとして登場し, その接着機構が解明されたことで, さらなる展開が生まれ, 今日の発展に至っていることを考えると, VBATDT 開発の意義はきわめて大きかったといえる.

文 献

- 1) 小島克則: SH 基を有する官能性モノマーの歯質および歯科用合金への接着に関する研究. 歯材器 5: 92-105, 1986.
- 2) 小島克則, 門磨義則, 今井庸二: トリアジンジチオン誘導体モノマーを利用した貴金属の接着. 歯材器 6: 702-707, 1987.
- 3) 小島克則, 門磨義則, 山内淳一: コンポジット系レジンセメントに適した歯科用金属接着性プライマーの研究. 歯材器 16: 316-321, 1997.

MDTP の開発と応用

株式会社ジーシー 研究所
有田明史



1. メタルプライマーの開発

㈱ジーシーの金属接着性プライマーの歴史は、1993年に発売したメタルプライマーに始まった。その後改良が加えられ1996年にメタルプライマーII (図1) が発売された。それらに配合されていた金属接着性モノマーが「MEPS (メップス): チオリン酸系メタクリレート」(図1) である。



図1 メタルプライマーIIとMEPSの構造式

MEPS (MEはMethacryl, PSはそれぞれリンと硫黄を意味する造語) はチオリン酸基が貴金属、非貴金属を問わず有効である¹⁾という点に着目して、当時の東京医科歯科大学医用器材研究所今井庸二先生らにより開発された金属接着性モノマーであり、㈱ジーシーがこれを金属接着性プライマーに応用し、メタルプライマーおよびメタルプライマーIIを発売した。

2. メタルプライマーZの開発

近年、さらなる接着性能の向上を目指して開発されたのが、新規貴金属接着性モノマーであるチオリン酸エステル系モノマーMDTP (Methacryloyloxydecyl Dihydrogen Thiophosphate) (図2) である。MDTPを開

発するきっかけとなったのは、㈱ジーシーのMDP (Methacryloyloxydecyl Dihydrogen Phosphate, 図2) の合成方法の進歩・向上があったからであり、その独自の合成技術に応用することによってMDTPを合成することに成功した。

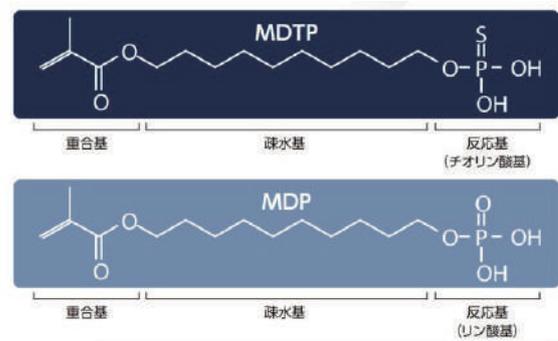


図2 MDTPとMDPの構造式



図3 メタルプライマーZ

2015年に発売されたメタルプライマーZ (図3) には、このMDTPと非貴金属やジルコニアに対して優れた接着性能を有するMDPが同時に配合されており、これにより貴金属、非貴金属双方に対してより高い接着性能を実現することができた^{2,3)}。また、メ

タルプライマー-Z は MDP を配合することによりジルコニアに対しても応用可能となっている。さらに、溶媒を従来の MMA からエタノールに変更することで臭いにも配慮している。

3. MDTP のユニバーサル化への応用

現在では、MDTP は各種接着材料に配合されており、接着材料のユニバーサル(マルチ)化に大きく寄与している。すなわち、ボンディング材では G-プレミオ ボンド (図 4) に MDTP, MDP 双方が配合されており、G-プレミオ ボンドのみで歯質のみならず、貴金属、非貴金属、さらにはジルコニアに対しても高い接着性能を有する⁴⁾。これにより、口腔内リペア時に歯質と金属、ジルコニアを塗り分ける必要がなく、簡便に使用することができる。



図 4 G-プレミオ ボンド

また、プライマーでは、G-マルチプライマーとジーセム ONE 接着強化プライマーに MDTP が配合されている (図 5)。G-マルチプライマーには、MDTP の他に MDP や γ -MPTS が配合されており、あらゆる歯科修復材料に対しこれ 1 本で対応可能なプライマーとなっている。ジーセム ONE 接着強化プライマーはセルフアドヒーシブレジンセメント「ジーセム ONE」用に開発された支台歯、窩洞処理用のプライマーであり、MDP, 4-MET だけでなく MDTP を同時に配合することによって、特に MDP だけでは効果が低

い金銀パラジウム合金で作製されたメタルコアに対して効果を発揮する。



図 5 G-マルチプライマー (左) とジーセム ONE 接着強化プライマー(右)

4. 今後の展望

最後に、現在 MDTP は金属接着性プライマーのみならず、あらゆる接着材料に応用され、材料の多機能化に寄与している。今後も(株)ジーシーは時代のニーズや期待に応える新機能、新技術の製品の創出に鋭意邁進する。

文 献

- 1) 今井庸二: 金属表面の新しい処理法. 補綴臨床別冊 接着歯科の最前線. 医歯薬出版: 東京, 1991, pp265-267.
- 2) Yoshida K: Effect of sulfur-containing primers for novel metals on the bond strength of self-cured acrylic resin. Dent J 5; 22, 2017.
- 3) 南 弘之: 金属材料の接着に有効な材料は何か? 日本歯科評論増刊 接着の論点臨床の疑問に答える. ヒョーロン: 東京, 2016, pp130-133.
- 4) 辻本暁正, 宮崎真至: コンポジットレジン修復を究める臨床ステップアップガイド 前歯部楔状欠損へのフロアブルレジンの応用. デンタルダイヤモンド 40; 88-91, 2015.

貴金属接着性モノマー「MTU-6」の開発

株式会社トクヤマデンタル 事業推進部
木村幹雄



1. はじめに

4-META, MAC-10 などのカルボン酸基, MDP などのリン酸基をもつ機能性 (接着性) モノマー含有接着性レジンが金属に対して優れた接着性を有する。これら接着性レジンには, 上記の機能性モノマーが金属表面の不動態皮膜と二次結合や水素結合を生じて接着すると考えられている¹⁾。しかし, これら接着性レジンには, 空気中の酸素と反応して酸化皮膜を形成する, いわゆる不動態化し易い Ni-Cr や Co-Cr 等の非貴金属合金に対して優れた接着性を有するものの, 不動態化されずに空气中で安定な貴金属合金に対しては接着性を有さない。そのため, 接着材中の機能性モノマーとの結合性を高める目的で貴金属合金表面に不動態皮膜を形成させるための加熱処理法, スズ電析法²⁾, 複合電析法等が開発されている。

2. 貴金属接着性モノマーの開発

トクヤマデンタルでは, 上記を鑑み, 歯科臨床において多用されている金銀パラジウム合金, 金合金をはじめとする貴金属合金に接着性を有する新規モノマーを開発した。すなわち, 末端にメタクリル基を有し, 逆末端に互変異性化によりチオール基を生成するチオウラシル骨格を有し, 両者を連結するスペーサーとしてメチレン鎖 6 のアルキレン鎖からなる新規貴金属接着性モノマー「6-メタクリロイルオキシヘキシル 2-チオウラシル-5-カルボキシレート (MTU-6)」を開発した。その合成方法は, 5-カルボキシ-2-チオウラシル (1) を出発原料として用い, 該原料のカルボン酸に対して末端に重合可能なメタクリル基を有する

アルキルアルコール (2) を縮合させた (図 1)。以下にその分子設計を示す。

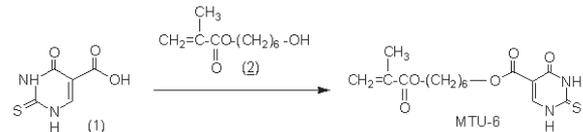


図 1 MTU-6 の合成スキーム

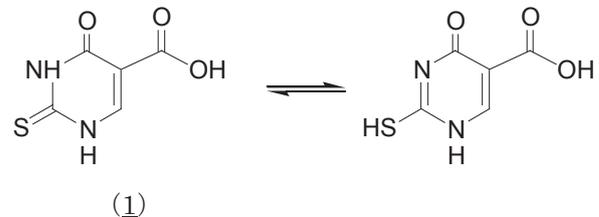


図 2 チオウラシル誘導體 (1) のケト-エノール型互変異性化

・メタクリル基

歯科で使用されている接着性レジンにはメタクリレート系モノマーからなるため, その共重合性を考慮し, メタクリレート系モノマーを採用した。

・チオウラシル骨格

メルカプト基 (-SH) を有するチオコールラバー印象材が金, 銀, 銅系合金によく接着することから, メルカプト基などを含むイオウ化合物が金の表面に強く吸着されることが知られている。しかし, イオウ原子を含む官能基の吸着活性が高くなれば, モノマーの貴金属に対する接着性は向上するものの, 一方では化合物自身の安定性が低下する。すなわち, 吸着活性と安定性はトレードオフの関係にあるため, 遊離のメルカプト基を有せずに互変異性化によりメルカプト基を生成する化合物であるチ

オウラシル骨格を用いた、チオウラシル誘導体である 5-カルボキシ-2-チオウラシル (1) は、-SH と-NH-の間にケト-エノール型の互変異性化が考えられる (図 2)。

・メタクリル基とイオウ原子含有官能基とを連結するスペーサー

一般に、接着性モノマーは被着体と相互作用する官能基と、レジンと共重合できる重合基部分をアルキレン鎖で連結した構造のものが多く、しばしばそのアルキレン鎖長がレジン接着体の耐水安定性に大きな影響を及ぼすことが知られている。また、Troughton ら⁴⁾は一連のアルカンチオールを金の表面に吸着させて、その表面の水の接触角を調べたところ、アルキレン鎖が長くなると接触角が増大していき、メチレン鎖が 6 あたりで一定になること、すなわち、メチレン数が増すほど分子の凝集構造は密になり、メチレン数が 6 あたりで一定になることを明らかにした。したがって、接着耐水性を確保するため、メタクリル基とイオウ原子含有官能基とを連結するスペーサーとしてメチレン数が 6 のアルキレン鎖を採用した。

3. 貴金属接着性モノマー「MTU-6」の接着性能

開発した貴金属接着性モノマー「MTU-6」の接着性能を図 3 に示す。「MTU-6」をその成分として含むいずれの弊社製品（「メタルタイト」、「トクヤマユニバーサルプライマー」、「ボンドマー ライトレス」）を金銀パラジウム合金に対する前処理材として用いた場合にも、無処理の場合に比して、弊社接着性レジメン「エステセム II ペースト」の金銀パラジウム合金 (CASTMASTER12S) に対する接着性、接着耐久性（熱衝撃試験 1 万回後の接着性）を大きく向上させることがわかる。

4. おわりに

開発した貴金属接着性モノマー「MTU-6」は、貴金属表面に吸着し、レジンのモノマー成

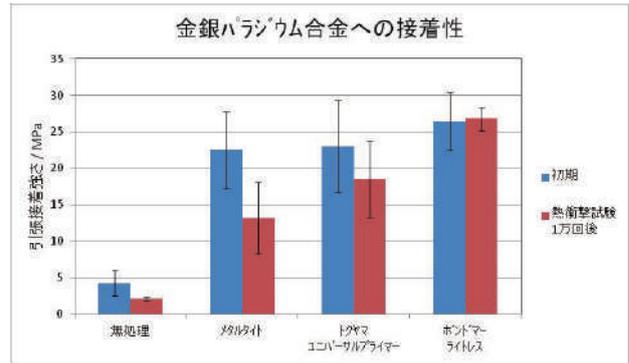


図 3 MTU-6 を含む製品の接着性能

分と共重合することにより、レジンの貴金属に対する接着性を向上させている。また、遊離のメルカプト基を有さずに互変異性化によりメルカプト基を生成するため、その保存安定性にも優れている。

文 献

- 1) 烏山尚代, 若林 元, 加藤丈晴, 今井 誠, 近藤康弘, 山下 敦, 河島光伸, 津軽利紀, 小村育男: 貴金属接着プライマーを用いた金属被着面処理法. 歯材器 10; 739-747, 1991.
- 2) 山下 敦, 近藤康弘, 藤田元英: 歯科接着性レジン・パナビア EX の歯科用合金に対する接着強さ その 2. 貴金属合金との接着強さについて. 補綴誌 28; 1023-1033, 1984.
- 3) 石井政敏, 梶尾 徹, 堀田宏子: チオコロールラバー印象材と銅板の接着について. 歯理工誌 7; 4-7, 1966.
- 4) Troughton EB, Bain CD, Whitesides GM, Nuzzo RG, Allara DL, Poter MD: Monolayer films prepared by the spontaneous self-assembly of symmetrical and unsymmetrical dialkyl sulfides from solution onto gold substrates: Structure, properties, and reactivity of constituent functional group. Langmuir 4; 365-385, 1988.

セラミックス接着用プライマー誕生秘話

中村歯科医院
中村光夫



シリカ系セラミックス接着用シランカップリング剤 3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート (TMSPPMA または γ -MPTS) は、セラミックス表面で化学反応を起こし結合することで機能するが、この反応は加熱条件下で活性化することは、当時の工業界ではよく知られていた。しかし、口腔内でセラミックス表面処理剤として使用する場合は、常温下で TMSPPMA を活性化する必要があった。そこで、熱に代えて酸によりメトキシ基 (-OCH₃) を加水分解することにより、シロキサン結合 (Si-O-Si) の形成を促す方法を模索した。

1984 年に、はじめて酸性機能性モノマー (4-META) と TMSPPMA を併用する系が報告され、セラミックスへの接着性能を高めると同時に、歯質への接着も可能にした¹⁾。さらに、トリ-n-ブチルホウ素 (TBB) 重合開始型レジンと併用するとセラミックスの接着に大きく寄与することも明らかになった。この実験により、シリカに対しては TMSPPMA が有効であり、アルミナに対しては酸性モノマーが有効であることを明確にした²⁾。これらの結果から「酸性の歯質接着性モノマーをシラン活性化の触媒として利用する」という新しい概念のシリカ系セラミックス接着システムが実用化された。

そして、酸性機能性モノマーを保有するメーカー (4-META/サンメディカル: ポーセレンライナーM, MDP/クラレメディカル: クリアフィルポーセレンボンド アクティベーター) が、接着性能と保存安定性に優れたセラミックス用プライマーを 1980 年代後半に発売した。最近では、この TMSPPMA と MDP を含む溶液から構成されるセ

ラミックス用プライマーが主流となり、各社から種々な形態で発売されるようになった。

他方、口腔内ではシランカップリング剤は加水分解しやすく、長期的には処理界面での劣化が進行することも報告された。このため、シラン処理による化学的結合だけでなく、フッ化水素酸エッチング処理による機械的嵌合の併用で、長期耐久性を得ることが示されており、補綴や修復分野では推奨されている。

1980 年代初頭に、東京医科歯科大学医用器材研究所 (当時) で始められた研究は、サンメディカル社とクラレ社 (当時) の製品開発に繋がり、その後に発売される各社のセラミックス接着用プライマーにも生かされていく。当時、有機材料所属の松村英雄大学院生 (現日本大学歯学部教授) と機能性高分子所属の筆者 (当時大学院生) がデータ整理をしていると、中林宣男教授 (現名誉教授) が突然入ってこられて曰く、「当教室は生体との接着を研究するところ、生体以外の人工物の接着は、時間外の 5 時以降にやるように!」。丁度その時、午後 5 時のチャイムが流れだす。以来、時間外に行う実験は「実る」という伝説秘話となっている³⁾。

さてもう一つ、「ポーセレンライナーM」という製品につけられた「M」の文字の秘話は、矯正 DBS 関連の前田、茂木、三浦の各先生の頭文字か、はたまた、松村の「M」、光夫の「M」まで飛び出したが、答えは単なる γ -MPTS と 4-META の「M」ということで、何の意味もありませんでした。

最後に、この系 (表 1) で接着したラミネートベニヤの長期症例⁴⁾ (図 1-3) を供覧し、筆を置く。



図1 上顎前歯部の変色 (1989年)



図2 ポーセレンラミネートベニア修復



図3 修復後28年経過 (2017年)

表1 シリカ系セラミックスの接着手順

-
- ・弱圧アルミナブラスト処理→超音波洗浄
 - ・セラミックス被着面：フッ化水素酸処理→超音波洗浄
 - ・セラミックス被着面：シラン処理 (TMSPMA+酸性モノマー)
 - ・歯質側：エナメル質リン酸エッチング
 - ・歯質側：ボンディング処理 (化学重合型)
 - ・装着：デュアルキュア型コンポジットレジンセメント
 - ・光照射：重合硬化
 - ・咬合調整および研磨
-

文 献

- 1) 中村光夫, 阿部義人, 中林宣男: 歯質・歯科用合金・ポーセレンに接着するボンディングライナーの試作 -TMPT フィラー/MMA系レジンセメントへの応用-. 歯材器 3; 250-255, 1984.
- 2) Matsumura H, Nakamura M, Nakabayashi N, Tanaka T, Atsuta M: Effect of a silane coupling agent and ferric chloride on the bonding of porcelain, quartz and alumina with 4-META/MMA-TBB resin. Dent Mater J 6; 135-139, 1987.
- 3) 中村光夫: 陶材接着用プライマー誕生秘話, 日本接着歯学会編, 接着歯学第2版, 医歯薬出版: 東京, 2015, pp163.
- 4) Nakamura M, Matsumura H: A 24-year clinical performance of porcelain laminate veneer restorations bonded with a two-liquid silane primer and a tri-n-butyl borane-initiated adhesive resin. J Oral Sci, 56; 227-230, 2014.

サンドイッチテクニック —そしてMIへ—

日野浦歯科医院
日野浦 光



下記の文献 1)–3)は、サンドイッチテクニックという言葉が歯科界で最初に使用された論文であろう。これらの論文は、私がインディアナ大学歯学部で留学していた 1980 年代半ばに投稿して掲載された論文である (図 1)。その当時は歯科界全体が歯質の接着強さを高めるために一丸となって研究していた時代であったが、それとは別の次元でグラスアイオノマーセメントとコンポジットレジンそれぞれの良さを臨床に活かすべく、そして歯を守るべく、新たな取り組みが始まっていたのである。

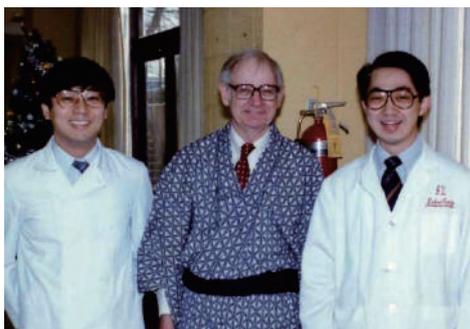


図 1 Dr. Ralph Phillips, 福島正義先生と
(インディアナ大学留学中の 1985 年)

グラスアイオノマーセメントは、その開発当初より優れた生体親和性と歯質とくに象牙質に対する良好な接着強さが注目され、象牙質の性質に当時の材料の中で一番近いという認識があった。しかし、表面の耐摩耗性や圧縮強さなどの機械的な性質が当時コンポジットレジンよりも劣っていた。とくに水分に対しての脆弱さは欠点として認められていた。一方、コンポジットレジンには表面硬さや審美性などの利点がありエナメル質に最も近い材料と考えられていたが、当時は重合収縮が大きく数値的に接着強さが向上してもその辺縁封鎖性には疑問符がついていた。

う蝕が進行すると、象牙質にまで欠損が及ぶことになる。すなわち、う窩はエナメル質界面と象牙質界面の二つの被着面をもつことになり、それぞれ性質も大きく違う。そのようなう窩に対して、象牙質部分とエナメル質部分を一度に同じ材料で修復することは果たして正しく治療したことになるのか、また生体に良いことであろうかという疑問が当時呈されていた。その疑問を解決する手法として、Dr. Ralph W Phillips と Dr. Graham J Mount を中心としてサンドイッチテクニック (図 2) が提案されたと理解している。

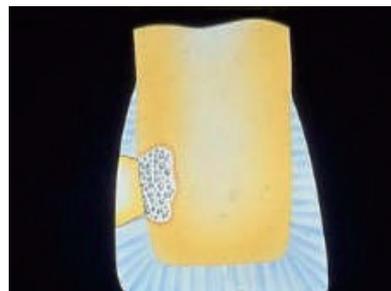


図 2 1985 年当時に製作されたサンドイッチテクニックの模式図

Dr. Phillips は Indiana University (米国)、Dr. Mount は Adelaide University (オーストラリア) にそれぞれ在籍され、ほぼ地球の反対側に住んでおられた。そのようなお二人はお互いの顔の見えない環境ながらも、材料の特性を活かして歯を守るという目的のためにこのサンドイッチテクニックについての意見を戦わせていたことになる。当時はもちろん FAX もなく、そしてメールなどという手段も考えられず、もっぱら国際郵便であった。私は、その当時小野瀬英雄先生 (現日本大学名誉教授) から機会をいただき Indiana University に留学していた。そこで、

Dr. Phillips から直接ご指導をいただいております。幸運なことにその国際郵便でのやりとりを随時みせていただきながら勉強させていただいた。今ほどに歯科修復材料の性能が優れていなかった当時、それらを駆使してう窩形成後の歯をいかに守るかという大命題に取り組んだ結果が、サンドイッチテクニックによる修復という提案につながっていると思う。

このサンドイッチテクニックによる修復が臨床的に優れているということの実証のため、私は Dr. Phillips の元でまずグラスアイオノマーセメントとコンポジットレジン接着強さを測定し、その値を向上させるための研究に取り組んだ。さらに、放射性同位元素を応用して辺縁封鎖性についての知見も得た。それらの結果は臨床的に満足の得られるものであり、その後には米国やオーストラリアはもちろん、ヨーロッパにまでこの概念は広がっていったと思う。余談であるが、グラスアイオノマーセメントの良さの理解が広まった結果、今も特にオーストラリアやヨーロッパではグラスアイオノマーセメントを修復に使用する頻度が高いと聞いている。

う窩が形成され何らかの材料で修復された歯において、その歯のたどっていくであろう一生の過程は重要であり、その寿命が長くなるように考えることはすべての歯科関係者の努めでもある。私が歯科医師になりたての当時は、できるだけ予防形態のある窩洞形成を施し、できるだけ辺縁漏洩の少ない修復をしていくことが重要だと教えられたし考えてもきた。しかし、それは一面で修復された材料にのみ注目していることになる。それぞれの歯の寿命を延ばすことをう蝕の面から考えると、それを発症させないことはもちろん重要であるが、ひとたびう窩が形成されたときにその治療にのみ注目するのではなく、まずできるだけ健全歯質をなくさないことが最重要であると私は考えはじめた。すなわち、ダウンサイジングの考え方である。このダウン

サイジングの考え方は、いまから約 30 年前に最初に岩久正明先生（現新潟大学名誉教授）と福島正義先生（現新潟大学教授）に披露して賛同を得、その普及にご援助をいただいた。もちろん、このダウンサイジングの考え方は、今は故人とされている Dr. Phillips の教えから導かれたものである。彼の慧眼には、感謝しかない。

そして、今から 17 年前に FDI から「MI」が提案された。この MI について書かれた最初の論文の著者の 1 人は、Dr. Phillips と多くの手紙のやりとりがあった Dr. Mount である。今では MI は当たり前のように語られ、そして教育されているが、歯を守るためのこの MI の概念は、長い歴史の上に成り立っていることが理解できる。

「食」という漢字は「人を良くする」と書くが、食べることと人生の豊かさとの関係は深く、そこには口腔の機能が大きく関わっている。そして、口腔機能を考える上で重要なことは、やはりご自身の歯で食べられることであろう。ダウンサイジングなう窩治療を求めながら歯科医院がアップサイジングされれば、患者さんと歯科関係者の双方にとって“Win-Win の関係”につながるのではないかと感じる。

文 献

- 1) Hinoura K, Moore BK, Phillips RW: Influence of dentin surface treatments on the bond strengths of dentin-lining cements. Oper Dent 11; 147-154, 1986.
- 2) Hinoura K, Moore BK, Phillips RW: Tensile bond strength between glass ionomer cements and composite resins. JADA 114; 167-172, 1987.
- 3) Hinoura K, Onose H, Moore BK, Phillips RW: Effect of the bonding agent on the bond strength between glass ionomer cement and composite resin. Quintessence Int 20; 31-35, 1989.

Sealed Restoration の概念と臨床応用の可能性

岡山大学大学院医歯薬学総合研究科歯科保存修復学分野
吉山昌宏



1. Sealed Restoration の概念と MSR 法の誕生
 伝統的なう蝕治療とは、う蝕病巣を完全に除去して窩洞形成を行い、修復材を充填するということである。このような「外科的修復」の概念は 20 世紀初頭の G.V. Black 時代からあまり変化していないといえる。これに対してう蝕病巣を除去せずにう蝕歯を Sealing してう蝕治療を行うという概念が、1973 年に Handelman ら¹⁾によって初めて提唱された。この概念のもとに、1992 年に Mertz-Fairhurst ら²⁾は、化学重合型コンポジットレジンとレジンシーラントを用いて 156 症例の臼歯部 1 級象牙質う蝕を一切切削することなく図 1 のように充填し、その進行抑制効果を検討した。

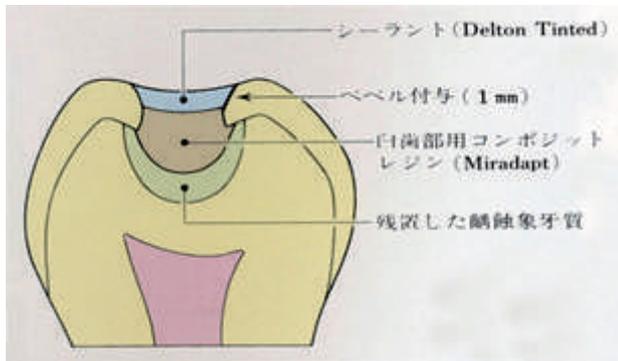


図 1 シールド・レストレーションの概念

その結果、80%以上の症例でう蝕の進行がストップし、さらに 10%前後の症例で再石灰化が生じていた、としている。この独創的な臨床研究をふまえて、著者らはう蝕象牙質の侵入細菌を接着性レジンで封じ込めるモディファイド・シールド・レストレーション (Modified Sealed Restoration, 略して MSR) 法を 1999 年に提唱し、2000 年に岡山大学歯学部に着任して以来、長年にわたり MSR 法の有用性を検討してきた

(図 2)³⁾。恩師であるジョージア医科大学のパッシュレー教授とともに 2002 年に Journal of Dental Research に掲載されたう蝕象牙質を一部残留させて接着性レジン微小引張接着強さを検討した英語論文は、きわめて大きな反響を呼び、現在でも世界中で引用される著者の代表論文となった⁴⁾。

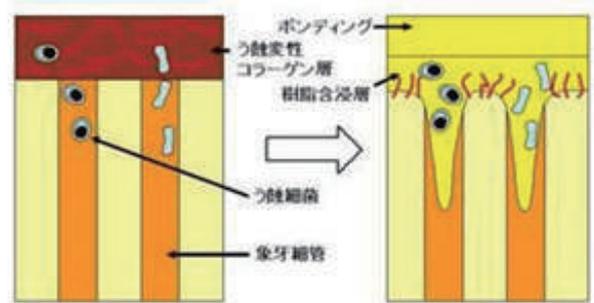


図 2 MSR 法の模式図

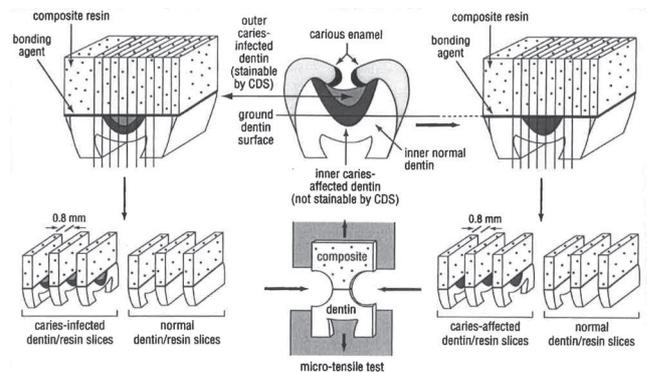


図 3 マイクロテンサイルボンドテスト法

MSR 法の研究では、北海道大学の佐野英彦教授の開発したマイクロテンシル法を応用しており、図 3 に示す方法で種々のレジンシステムを検討してきたが、クラレノリタケデンタル社が開発し、世界中で使用されているクリアフィルメガボンド FA がう蝕象牙質でも 20 MPa をこえる接着強さを発揮することを明らかにしてきた。さらにメガボンド FA は抗菌性モノマーで

ある MDPB*を配合していることから、MSR 法のコンセプトに現時点で最も適したレジンであり、残留細菌の大部分を死滅させることが可能である (図 4)。図 4-A はメガボンド FA で封じ込めたう蝕細菌と接着界面の透過型電子顕微鏡像 (TEM) であり、図 4-B は 3M 社のシングルボンドによる接着界面であるがシングルボンドでは十分に細菌が封鎖されていないことが明らかとなった。

*12-Methacryloyloxydodecyl pyridinium bromide

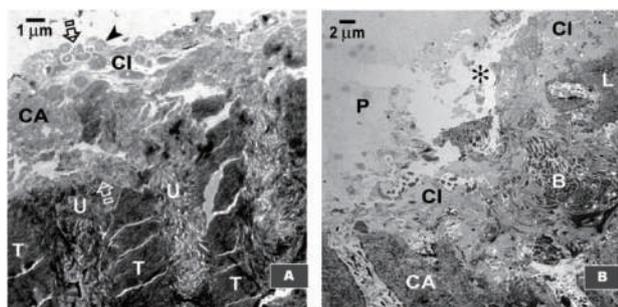


図 4 う蝕接着界面の TEM

CA: う蝕影響象牙質, CI: う蝕感染象牙質, U: う蝕影響象牙質底部, T: 象牙細管, P: プライマー, B: 細菌, L: 象牙質削片, ♯: 樹脂含浸層, ▶: 感染象牙質内の細菌, *: 樹脂含浸層内のギャップ

2. MSR 法の臨床応用

超高齢社会に突入した現在、8020 運動達成も現実的になりつつある一方で、高齢者を中心に根面う蝕が激増している。この根面う蝕への対応に開業医の多くが苦慮しており、信頼性のある修復法の確立が日本接着歯学会でも緊急を要する重要なテーマとして数々の研究がなされてきた。当分野でも根面う蝕へのレジンの接着強さをマイクロテンスイル法を用いて測定しており、メガボンド FA が根面う蝕象牙質へ約 23 MPa の高い接着性を発揮することを報告している。また GC 社が製造販売しているガラスイオノマーセメントであるフジVIIはきわめて高いフッ素徐放性を有しており、う蝕象牙質にも接着性を発揮することからフジVIIも MSR 法に適した修復材料であるといえる (図 5, 6)。



図 5 フジVII

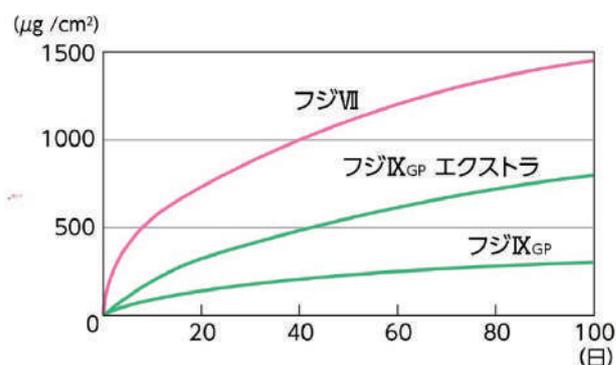


図 6 フジVIIのフッ素徐放性

3. おわりに

今後は、MSR 法を活用して歯の健康寿命の延長と患者の QOL の向上に少しでも役立つような臨床に立脚した接着歯学の研究に邁進していきたい。

文 献

- 1) Handelman SL, Buonocore MG, Heseck DJ: A preliminary report on the effect of fissure sealant on bacteria in dental caries. J Prosthet Dent 27; 390-392, 1972.
- 2) Mertz-Fairhurst EJ, Rechards EE, Williams JE, Smith CD, *et al.*: Sealed restorations: 5-year results. Amer J Dent 5; 5-10, 1992.
- 3) 吉山昌宏: う蝕象牙質へのシールド・レストレーションの可能性. The Quintessence 18; 77-89, 1999.
- 4) Yoshiyama M, *et al.*: Bonding of self-etch and total-etch adhesives to carious dentin. J Dent Res 81; 556-560, 2002.

レジンコーティング法の開発

東京医科歯科大学
田上順次



1. レジンコーティング法の始まり

生活歯の支台形成を行った際に、支台歯の歯髄を保護する目的で露出象牙質面を接着性レジン(スーパーボンド)で被覆することが臨床的に行われ始めた¹⁾。それ以前にレジン系材料には歯髄刺激があるという考え方があったが、スーパーボンドによる直接覆髄が臨床的に行われるようになり、優れた接着性レジン(スーパーボンド)は歯髄保護に有効であるという認識が広まった。レジンコーティング法の誕生には、こうした背景もあったと思われる。当初我が国においてのみ行われ始めた方法であるが、国際的にもこの方法の情報が普及し、「Dual Bonding(二重接着)法」²⁾、「Immediate Dentin Sealing(即時象牙質封鎖)」³⁾という名称で臨床応用されるようになった。

レジンコーティング法は、当初はスーパーボンドにより行われていたが、現在ではボンディングレジンとフロアブルレジンとの併用による方法が多く用いられている。

コーティング法は、当初歯髄保護という目的であったが、その後レジンセメントの象牙質に対する接着性の改善効果が重要視されるようになり、レジンコーティング法は、歯髄保護と、レジンセメントの接着性の改善とを期待して、臨床応用されている⁴⁻⁶⁾。現在のレジンセメントにおいてはその接着性能は著しく改善されているとはいえ、直接法による接着性能にはいまだ及ばない⁷⁾(図1)。近年CAD/CAM冠の使用が普及する状況で、レジンセメントによる確実な接着は以前にも増して重要であり、レジンコーティング法は依然として効果的な臨床手法である。

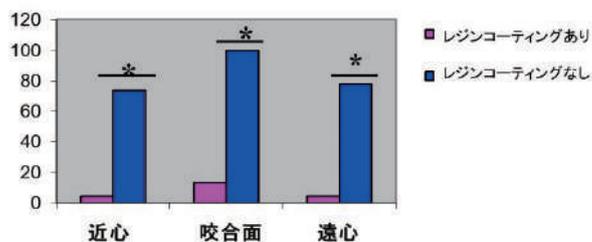


図1 レジンコーティングによるギャップ抑制効果⁷⁾ * : 有意差あり (p<0.0001)

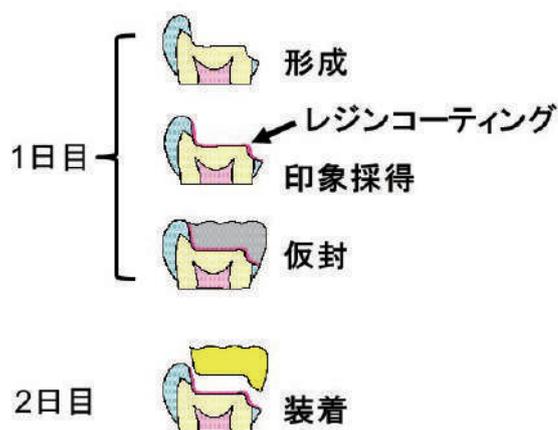


図2 レジンコーティング法の一般的な手順

2. レジンコーティング法の実際(図2)

臨床術式としてレジンコーティング法を確立させるためには、印象採得、仮封材の選択、仮封材の除去と歯面の清掃法、適切な接着技法についての検証が必要であった。

支台歯形成の後、印象採得を行う前に形成面を接着性レジンとフロアブルレジンでコーティングを行い光硬化させる。印象採得に際してシリコーンゴム印象材を用いる場合には、未重合層の酸素、あるいはモノマーがシリコーンゴム印象材の硬化を阻害して、コーティング材の表面に印象材が付着するためレジンの接着が低下

する。寒天-アルジネート連合印象の場合にはこうした現象は起こらないので、レジンコーティングを行った際には寒天-アルジネート連合印象が推奨される⁸⁾。

外側性修復物の支台歯形態の場合には、コーティング層を薄くする必要がある。外側性の形成に対するコーティング材料として開発されたハイブリッドコートII (サンメディカル) は、特に薄層のコーティングが可能である。

その後暫間修復を行うが、仮封材の選択に際しては、装着時にレジンセメントの接着を阻害しない材料⁹⁾を選択する。内側性の修復であれば、キャビトン EX (GC) が推奨される。外側性であれば、仮封冠の製作に際して、レジン材料がコーティング面に付着せず、かつ表面に残留しないような分離材として、水溶性ワセリン (セパライト, ネオ製薬)¹⁰⁾を使用する。

3. 失活歯に対するコーティング

失活歯では、歯冠部から根管を經由して根尖部分にまで到達する微小漏洩が細菌感染の経路となる、コロナルリーケージが根尖部病巣の主原因となることが指摘されている。根管治療の施された歯に対するレジンコーティングが、コロナルリーケージの抑制にきわめて有効である。すなわち、根管充填を行った前歯を用いた研究で、ポスト孔の形成、仮封、レジンコーティングの各因子がコロナルリーケージに及ぼす影響を比較したところ、どの因子もコロナルリーケージに影響を及ぼすが、特にレジンコーティングを行うと、コロナルリーケージの抑制に効果的であることが明らかにされている¹¹⁾。

文 献

- 1) 真坂信夫: 象牙質の切削面保護皮膜に関する研究. 接着歯学 8; 137, 1990.
- 2) Paul SJ, Scharer P: The dual bonding technique: a modified method to improve adhesive luting procedures. *Int J Periodontics Restorative Dent* 17; 536-545, 1997.
- 3) Magne P, Belser U: Immediate dentin bonding. Magne P, Belser U (Eds.), *Bonded porcelain restorations in the anterior dentition: a biomimetic approach*, Quintessence, Chicago, p270-273, p358-363, 2002.
- 4) 真坂信夫: 生活歯形成面の仮封について接着歯学. 10; 241-242, 1992.
- 5) 安田 登: 仮封について. 接着歯学 10; 245-246, 1992.
- 6) 猪越重久: 仮封について 低粘性コンポジット (Protect Liner) を用いた象牙質面保護法. 接着歯学 10; 250, 1992.
- 7) Jayasooriya PR, Pereira PN, Nikaido T, Burrow MF, Tagami J: The effect of a "resin coating" on the interfacial adaptation of composite inlays. *Oper Dent* 28; 28-35, 2003.
- 8) 中野 恵, 高田恒彦, 二階堂徹, 田上順次: 印象材が象牙質レジンコーティング面とレジンセメントとの接着に及ぼす影響. 接着歯学 17; 198-204, 1999.
- 9) 二階堂徹, 江 芳美, 佐藤暢昭, 高倉ひな子, 猪越重久, 高津寿夫, 細田裕康: 仮封材がデュアルキュア型レジンセメントと低粘性レジンとの接着に及ぼす影響. 歯材器 12; 655-661, 1993.
- 10) 稲田純一, 小林國彦, 佐藤範幸, 疋田一洋, 小玉尚伸, 伊藤省吾, 内山洋一: 接着性レジンによる形成面のプレコーティングに関する検討-直接法による暫間被覆冠作製時の分離材について-. 歯材器 15; 41-47, 1997.
- 11) Maruoka R, Nikaido T, Ikeda M, Ishizuka T, Foxton RM, Tagami J: Coronal leakage inhibition in endodontically-treated teeth using resin coating. *Dent Mater J* 25; 97-103, 2006.

ハイブリッドセラミックスの開発

クラレノリタケデンタル株式会社

岡田浩一



1. はじめに

歯科用コンポジットレジンは、1980年代に入ると物性の向上とともに充填修復材料や前装冠用硬質レジンとして広く臨床に用いられるようになっていた。しかし、当時のコンポジットレジンは、強い咬合力に耐える必要がある臼歯クラウンが可能な材料としては機械的強度や耐摩耗性が不足していた。我々は機械的強度を飛躍的に高めて臼歯部にも適用可能な歯冠用コンポジットレジンを目標に、1985年頃から開発に着手した。

2. 技術的課題

コンポジットレジンはフィラーとモノマーの海／島構造をもった粒子分散型複合材料であるが、レジンマトリックス部分が物性的に脆弱であるという欠点をもつ。そこでマトリックス部分にナノフィラーを可能な限り高密度に充填して強化し（ハイブリッド化）、フィラーとマトリックスの物性差を縮小すれば、材料全体としての性質は無機フィラーの性質に接近し、エナメル質の物性に近づいた材料となるはずである。しかし、実際にナノフィラーをモノマーへ多量に配合することは、①ナノフィラーを配合すると著しい粘度上昇が生じ、フィラー含有量を上げることができない。また、ペーストが著しくベタついて技工操作が困難になる、②当時用いられていたナノフィラーのシリカは屈折率が低く、屈折率が高いX線不透過性フィラーとの組み合わせでは不透明になる、等の理由で困難であった。

これらの問題を、無機フィラーに対する新しい表面処理技術を開発するとともに、シリカに替えて屈折率の高いセラミックナノフィラーを導入することにより解決し、さらに、光重合開始剤と

して高活性アシルホスフィン系触媒、光+加熱重合を採用してマトリックスをより強固に重合硬化するシステムとした。特に新しい表面処理技術は、従来水準を大きく超えたフィラーの高密度充填と、フィラー／マトリックス界面の接着耐久性向上を可能にし、機械的強度の大幅な向上に寄与した。

開発した材料は、粒子径 $0.02\ \mu\text{m}$ のナノフィラーを 16 wt%、平均粒子径 $1.5\ \mu\text{m}$ の微細ガラスフィラー76 wt% [総フィラー含有量 92 wt% (82 vol%)] を含むハイブリッド型コンポジットレジンであり、モノマーに対するナノフィラー含有量がきわめて高い。本材料 (HC) の微細構造を SEM 写真により示すとともに (図 1; 岡山大学の鈴木一臣教授より提供)、諸物性を当時の硬質レジン (CE: 商品名「セシード」)、インレー用レジン (CRI: 商品名「クリアフィル CR インレー」) と比較して示した (表)。HC は従来のコンポジットレジンよりも機械的強度が優れ、特に圧縮比例限はエナメル質に、硬度は金合金に匹敵し、高度なハイブリッド化により臼歯咬合圧に耐える物性が得られたと考えた¹⁾ (表)。

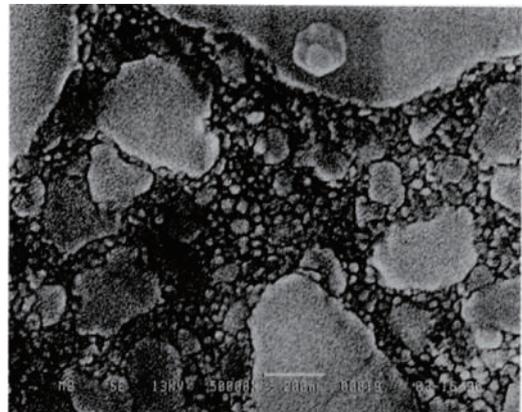


図 1 HC の微細構造

表 各種歯冠用コンポジットレジンの物性

	HC	CRI	CE	イナメル質	Au合金
圧縮強度(MPa)	613	458	428	400	
圧縮比例限(MPa)	470	231	104	344	
曲げ強度(MPa)	203	181	100	10	
曲げ弾性率(GPa)	23	21	7		
ビッカース硬度(Hv)	190	150	64	360	200
熱膨張係数(ppm/°C)	14	19	30	10-15	12-15
透明度(イナメル, ΔL)	33	24	35		
歯ブラシ磨耗量(mm ³)	0.18	0.24	0.98		

3. 「エステニア」の商品化

材料開発に目処を得たことを受けて、日本歯科大学の横塚繁雄教授を中心として、北海道大学の内山洋一教授、大阪歯科大学の川添堯彬教授、福岡歯科大学の松浦智二教授の4大学からなる研究会を1989年に立ち上げ、技工、臨床術式を確立していった。特に、支台との接着、クラウン内面の処理、色調再現、研磨艶出し法、表面光沢耐久性、支台形成、クラウンの厚み等、歯科技工士と臨床家に受け入れられる手法と口腔内での耐久性と信頼性を高める検討に多くの時間を費やした。また、これに対応した周辺材料や器具の開発も行った。最終的にはこれらの大学附属病院を中心に臨床治験を1991年から行い、臼歯部歯冠材料としての有用性と有効性を確認した²⁻⁴⁾。

この開発で得た材料は、歯科用コンポジットレジンの分野でのハイブリッド化の理念を高度に実現させた点、そしてそのきわめて高い無機フィラー含有量を反映して従来のコンポジットとセラミックスの中間的性質をもつという点を鑑み、ご指導いただいた先生方の発案により、これまでにない新しいカテゴリーの材料として「ハイブリッドセラミックス」と名づけ、商品名を「エステニア」として1997年に発売した(図2)。

4. その後の展開

「エステニア」の上市は、当時の臼歯冠材料として、金属とセラミックスに加えてコンポジットレジンという新たな材料選択肢を提供したという意義もあった。その後、「ハイブリッドセラミッ

クス」は臼歯冠材料として臨床実績を重ね、その有用性が広く認識されるに至った。そしてこのことがその後、平成26年度のCAD/CAM冠用レジブロックの保険導入へ繋がったと言えるかも知れない。



図2 ハイブリッドセラミックス「エステニア」

文献

- 1) Okada K, Omura I, Yamauchi J: A newly developed composite crown and inlay material. J Dent Res 76(special issue): 195, Abstract No.1452, 1997.
- 2) 五味治徳, 古谷尚子, 吉野友貴, 他: 臼歯部歯冠用硬質レジ臨床評価: 3年後の経過観察. 歯学 83; 1307-1312, 1996.
- 3) 川添堯彬, 末瀬一彦, 上田直克, 他: 臼歯部歯冠用硬質レジックラウンの臨床評価. 歯科医学 57; 378-402, 1994.
- 4) 内山洋一: ハイブリッドセラミックスクラウン(開発コード:HCC-4S)に関する臨床的研究. 北海道歯誌 15; 253-268, 1994.

ハイブリッドセラミックスの臨床

東京都杉並区 井荻歯科医院
高橋英登



1. ハイブリッドセラミックスに対する考え方

筆者はクラウンブリッジの研究室で、前項のハイブリッドセラミックス：エステニアの開発に関与した。エステニアは歯冠用硬質レジンだが、その物性や試験片の破折形態から従来の硬質レジンとは一線を画す材料であることは明らかだった。マトリックスレジン部分にも微細なフィラーを高密度に充填することにより、総フィラー含有量は驚きの92 wt%となり、さらに光重合に加熱重合を併用してマトリックスレジンを高度に架橋することにより、臼歯の咬合圧に耐えうる強度を獲得した。それは、従来の硬質レジンとポーセレンの中間的存在というより、むしろポーセレンに近いイメージだった。

インレーやアンレーを金属で制作した場合とは異なり、ハイブリッドセラミックスで制作されたそれは、ピンセットで把持しただけで割れそうで、非常に頼りなげに見えた(図1)。ポーセレン的要素の獲得により、圧縮強度や耐摩耗性は十分となったが、脆性材料としての脆さが不安だったのである。



図1 強度に優れたハイブリッドセラミックスもインレーでは脆弱に見える。

2. 接着補強効果

前歯部セラモメタルクラウン(PFM)のポーセレン部分は1mmほどの厚さしかないが、簡単に割れることはない。また、エナメル質に装着したポーセレンラミネートベニアには非常に事故が少ないことも体験していた。たった1mmほどの厚さの脆性材料が、口腔内の環境に耐えるほどの強度を発揮するのは、それが金属やエナメル質に強固に接着し、一体化しているからであり、これを接着補強効果と呼んだ。ハイブリッドセラミックスはそれ自体が強度を有しているが、歯質との強固な接着による接着補強は必須であると考えた。



図2 う蝕が深い部分はコンポジットレジンで裏装し、窩洞形成を行った。

3. つかない素材

我々は日常臨床で「レジンにレジンをつける」という行為を頻繁に行っている。たとえば有床義歯の修理であれば、義歯床の新鮮面をよく乾燥させれば修理に用いる即時重合レジンはある程度接着するイメージがある。しかし、たとえばエステニアはレジン成分を8

wt%しか含んでいない。しかも、それは高度に架橋されているため、装着に用いる接着性レジンセメントと接着するための「手」を持っていないのである。そこで接着対象をレジンから 92 wt%含有されたフィラーに切り替えた。

修復物が完成した状態では、被着面には有効な形でフィラーが露出しているとは思えない。そこで修復物の被着面に弱圧でサンドブラストを施し、フィラーを露出させた。フィラーが目に見える訳ではないが、フィラーが露出していると信じ、シリカ系セラミックス(=フィラー)として修復物を扱ったのである。

4. シラン処理

被着面がシリカ系セラミックスとなれば、装着方法は従来のポーセレンラミネートベニアやポーセレンジャケットクラウンと同様で、シランカップリング剤を用いてシラン処理を施せばよい^{1,2)}。シランカップリング剤は言わば被着面の改質剤であり、これにより無機質であるフィラーと有機質である接着性レジンセメントが接着できるようになる。

シランカップリング剤は酸または熱で活性状態となる。そこで被着面をエナメルエッチング用の正リン酸で洗浄することにより、接着阻害因子を除去すると同時に酸性雰囲気とすることを提案した。これを提案するにあたり正リン酸で洗浄したハイブリッドセラミックスを電子顕微鏡で観察したところ、表面に異物が多数付着していた。これは正リン酸の製品(エナメルエッチング材)に含まれる増粘材だったらしい。いつも通りに水洗したつもりだったが、増粘材のような新たな接着阻害因子を生じさせる結果となり、水洗の重要性を痛感した。

シランカップリング剤を塗布した修復物をドライヤーで加温すると接着強さが向上する

ことも実験により確認した。これはチェアサイドでも可能であるものの、実行は難しいと感じた。



図 3 強固な接着により修復物の破折防止を図った。審美性もほぼ良好だった。

5. シェード

接着の話とは異なるが、インレーやアンレーは全部被覆冠と異なり、残存歯質とのシェードマッチングに配慮が必要である(図3)。いかに優れた材料でもシェードが合わなければ患者は受け入れてくれないし、材料も普及もしないだろう。エステニアの驚嘆すべき点は、その物性はもちろんであるが、フィラーを 92 wt%も入れたのにもかかわらず、審美性を犠牲にしなかったことである。

インレーやアンレーの試適時にはラミネートベニアなどと同様に、修復物と歯質の間に水を介在させると装着後の見え方に近くなる。接着材料によってはトライインペーストが用意されているが、使用後には被着面の十分な洗浄が必要である。

参考文献

- 1) 新里 朗, 高橋英登, 横塚繁雄: ハイブリッドセラミックスの接着強さに及ぼす表面処理の影響. 接着歯学 18; 1-13, 2000.
- 2) 西山典宏, 早川 徹: シランカップリング剤について. 接着歯学 5: 129-133, 1987.

コンポジットレジンインレーの臨床応用

岡山大学歯学部名誉教授
井上 清



1981年に岡山大学歯学部歯科保存学講座の初代教授として赴任し、そこでまず手掛けたのが「コンポジットレジンインレーに関する研究」であった。そして丁度講座開設10周年の年に、それまで積み上げてきた研究成果を「コンポジットレジンインレーの臨床応用」と題して、一冊の本にまとめることができた¹⁾。

コンポジットレジンインレーはその製法により、直接法と間接法に分類されるが、特に我が国では専ら間接法が用いられている。直接法が口腔内窩洞でインレー体を作製するのに対し、間接法では窩洞形成後印象採得を行い、作業用模型を作製、その窩洞にコンポジットレジン填入、賦形を行う。ついで光で重合硬化させたインレー体を窩洞から取り出し、インレー体の二次重合(追加重合)を行ったのち、接着性レジメンセメントで口腔内窩洞に装着する。

インレー用コンポジットレジンには、光重合型ハイブリッドタイプのものを用いる。二次重合として加熱処理(120℃, 10分間)を行うのは、光照射による一次重合だけではレジメン硬化体中に必ず未反応のモノマーが残留するからで、追加重合により重合率が増加し、インレー体の物性が改善される²⁾。

コンポジットレジンインレーの装着には、デュアルキュア型(光重合, 化学重合両用型)の接着性レジメンセメントを用いる。光重合では、フリーラジカルが局所的に沢山できるだけでなく、特に重要なセメントライン部に光を集中的に当て、迅速にしかも確実にセメントを硬化させることができる。光が届きにくい窩底部のセメントは、化学重合で硬化する。

コンポジットレジンインレーの適応症は、小臼歯、大臼歯の1級、1級複雑窩洞、2級窩洞(MOD窩洞を含む)で、特に強い咬合圧が加わる部位、多数歯にわたる修復、最後臼歯の大きな修復では避けた方がよい。

コンポジットレジンインレー窩洞は、メタルインレー窩洞に準ずるが、コンポジットレジン修復と同様に接着性修復であるから、予防拡大、保持形態よりも、健全歯質の保存に重きを置いた窩洞を形成する。2級隣接面歯肉側窩縁も、う蝕の進行がなければ歯肉縁上にとどめる。線角、点角を鮮明にだす必要はなく、全体的に丸味をもった窩洞にする(図1)。

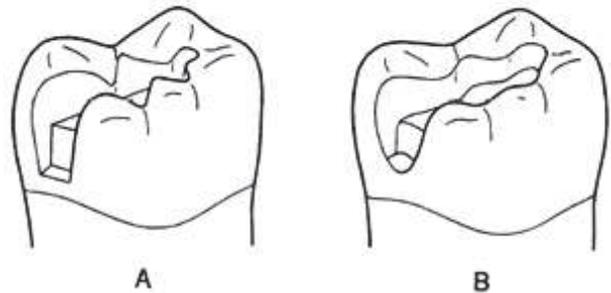


図1 2級窩洞の模式図

A: メタルインレー

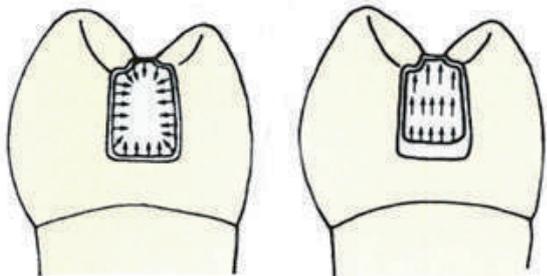
B: コンポジットレジンインレー

また、コンポジットレジン金属に比べ脆弱で、特に2級、MOD修復ではイスマス部位で破折し易い。髓側軸側線角に丸みを持たせ十分な厚みを確保する。窩縁形態は、バットジョイントが基本である。

従来のコンポジットレジン修復法で、隔壁法により適正な隣接面形態、接触点を得ることはきわめて難しく、特に凸隆が大きい遠心隣接面で困難である。この点、間接法コンポジ

ットレジジンインレー法では、容易に、しかも適正に隣接面形態を付与し、隣接歯との接触関係を回復することができる。

さらに2級、MOD修復で、隣接面歯頸部における修復物の適合、接着は、この部位で辺縁漏洩、二次う蝕などのトラブルが起こりやすいだけに、きわめて重要である。特に光重合型コンポジットレジジン修復では、この部位にコントラクションギャップを生じやすい(図2)。



化学重合型コンポジットレジジン 光重合型コンポジットレジジン

図2 重合収縮によるコントラクションギャップの発生

間接法コンポジットレジジンインレー修復では、インレー体の大部分の重合が口腔外で起こり、口腔中の窩洞内で重合されるのは接着材として用いたレジジンセメントだけとなるので、コントラクションギャップから解放され、辺縁漏洩のない修復が可能となる。

コンポジットレジジンによる臼歯部修復が持ついくつかの問題点を改善し、審美的で、しかも確実な修復方法として、コンポジットレジジンインレー法にかける期待は大きい。図3は修復直後から12か月までの臨床観察で、すべての検査項目について経過良好と判定したコンポジットレジジンインレー修復症例である。検査項目中最も高い発生率を示したのがセメントライン部の摩耗で、適合性の良いインレー体の作製が肝要である³⁾。

当初、コンポジットレジジンインレーによる臼歯部修復については賛否両論があったが、高分子材料、接着歯学、臨床技法などの目覚ま

しい進歩発展があり、臼歯部修復の一手法として容認、確立され、特に我が国では1990年3月に保険診療にも導入された。その際、私どもの一連のコンポジットレジジンインレーに関する研究も、アカデミックエビデンスとして一役を果たしたと自負している。



図3 コンポジットレジジンインレー修復症例
#14 OD, #15 OD, #16 MO, 修復1年後

文献

- 1) 井上 清, 松村和良, 内海誠司: コンポジットレジジンインレーの臨床応用. クインテッセンス出版: 東京, 1990.
- 2) 竹重文雄, 木ノ本喜央, 林美加子, 伊賀巳記, 島居光男, 土谷裕彦: レジンインレーにおける加熱処理が物性に及ぼす影響. 接着歯学 6; 99-100, 1988.
- 3) 宇治郷好彦, 松村和良, 井上 清: コンポジットレジジンインレーの臨床成績 第一報 短期的観察. 日歯保存誌 32; 1388-1396, 1989.

根築 1 回法の提案

眞坂歯科医院
眞坂信夫



1. 支台築造が抱える問題

私が臨床医となった 1970 年代は根管治療と支台築造の術式が発展し、それ以前には抜歯されていた崩壊の大きい失活歯が保存できるようになった。そのことで歯科医療に従事する喜びを大きく感じ取れるようになったが、この治療歯は生涯にわたって継続維持できるものではなかった。そのような状況下で、この失活歯治療を大きく変えたのが、1980 年代の接着性レジンの開発である。これにより代表的なトラブルであったクラウンのポストごと脱離が少なくなり、維持耐久性が大きく向上した。しかし、この維持期間が長くなることで問題となったのが長期経過症例で発症するメタルポストに起因した歯根破折であった。弾性係数が 12~19 GPa で塑性変形を示す歯根象牙質に、60~100 GPa と弾性係数が大きい金属のポストコアを装着する支台築造法には根本的に解決できない力学的問題があったためである。

また、接着性レジンのおかげで失活歯の長期保存が可能になると、再根管治療の問題も大きくなった。脱離や歯根破折をなくすために、一定の長さを確保した適合の良いメタルのポストコアを必要としたが、再根管治療の時にはこの長いメタルのポスト除去が難しく、マイクロスコープを使えるようになった現在においても、高度の技能を必要とする難しい治療である。根管治療の予知性を上げることも大切ではあるが、必要な時には再根管治療が容易に行える支台築造法を開発する必要性を感じていた¹⁾。

そこで、このメタルポストによる歯根破折の発症と再根管治療時の除去問題を解決する目的で、1997 年 4 月に支台築造研究会を立ち上げる

ことにした。

2. 新システム開発にあたって検討した項目

1) 材料学的課題

歯根象牙質との一体化を図るため、築造材料に象牙質の熱膨張係数に近いコンポジットレジンを選択し、このレジンの弾性係数の低さを FRP (Fiber Reinforced Plastics, ガラス繊維強化型プラスチック) ポストと FRP チューブの埋入で補完する方法を選択した。また、築造体を根管壁に強固に接着保持すると同時に、根尖部の歯周組織に優れた組織親和性を示す接着性シーリング材として、4-META/MMA-TBB 接着性レジンを選択した。

2) 術式効率化の課題

失活歯の支台築造は、根管治療を終えた後に日を改めて行うのが一般的であった。しかし、これは受診者の治療時間を増やすだけでなく、細菌感染の機会を増やし、場合によっては根管穿孔を惹起する危険も増やしていた。

そこで考えたのが、根管充填がそのまま支台築造体にできる資材と技法の開発であった。これは技工操作を必要とせず、口腔内で操作できる FRP ポストを選択することで可能になると考えた。

3) 再治療時の根管形成を容易にする課題

根管治療の課題は複雑な歯髓腔と根尖部の無菌化が決め手となるが、現状では根尖病巣の再発をなくすことは不可能である。そのため、再根管治療が必要な際に容易に根尖孔の開孔ができれば、術者の精神的負担が軽くなると考えた。そこで、FRP ポストの中心にステンレスワイヤーを埋入し、再根管治療を必要とした場合にはこのワイヤーを引き抜くことで容易に再根管形成

ができるようにする方法を考えた。

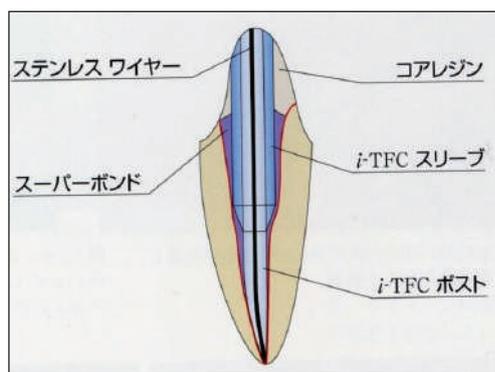


図1 根築一回法の構造図

3. 完成した i-TFC システム根築一回法

ステンレスワイヤー入り FRP ポストと FRP スリーブの組み合わせ方式の支台築造体の開発、ならびにこれを根管に接着維持させる根管充填接着シーラーとして 4-META/MMA-TBB レジンを適用することで、根管充填から支台築造までを一度の操作で行う手法が完成した²⁾。図1はこの手法の構造図である。支台築造研究会は、この手法に i-TFC システム (in situ Treatment Filling Core system: 根管充填と支台築造を一度で行うシステム、根築一回法) と命名した。

この手法の製造販売をサンメディカル(株)に依

頼した結果、2004年2月に薬事申請が行われ、2007年6月に発売できるようになった。

4. 臨床成績

表1は2012年8月末以前に根築一回法を施術し5年以上の経過を追跡できる症例304本(男性41名、女性114名、治療時平均年齢58歳)を対象として、生存率、歯内療法的および補綴学的成功率を算出した資料である。

これらの成功率はこれまでに報告されているシステマティックレビューの成績と同等であった。特筆すべきは、築造体のトラブルがわずかに3本と、当初に期待していた以上の成績が得られたことである。この良好な成績が得られたのは、築造研究会の先生方と議論を重ねて発案された根築一回法の発想、術式が良かったからだと自負している。

文 献

- 1) 眞坂信夫: 変革を迫られる支台築造法—問題提起と解決目標. 接着歯学 17; 105-110, 1999.
- 2) 眞坂信夫, 福島俊士, 下野正基, 眞坂こづえ: i-TFC 根築一回法による歯根破折歯の診断と治療. 医歯薬出版: 東京, 2016.

表1 根築一回法を施術した304症例の臨床成績

根築一回法の臨床成績	
観察期間中の抜歯: 12本 抜歯理由	生存率 96.1%(292/304) 歯内療法的悪化: 4本、歯根破折: 4本、 歯周病: 3本、他院での抜歯で原因不明: 1本
歯内療法的判定: 失敗判定 75本	成功率 75.3%(229/304) 根尖病巣の悪化: 31本、改善なし: 31本 再根管治療: 9本、予後不良: 12本
補綴学的判定: 失敗判定 20本	成功率 93.4%(284/304) コア脱離: 2本、ポスト破折: 1本、補綴物脱離4本、 セラミックのチッピング: 5本
(重複選択あり)	

レジン支台築造法への取り組み

鶴見大学名誉教授
福島俊士



1. レジン支台築造のはじまりと挫折

日本が国民皆保険となった1961年当時、築造材料としての「レジン」はまだ存在せず、築造といえば「アマルガム築造」であり、「セメント築造」であった。しかし、1962年にBowen RLがBis-GMAをベースとし、フィラーを加えてペースト状の充填用レジンを開発し、やがて築造用レジンとして転用されるようになった。レジン支台築造のはじまりである。

1977年に鶴見大学附属病院補綴科で行われた支台築造に関する実態調査(図1)において、ごくわずかの2%に認められたレジンはこちらに当たる。

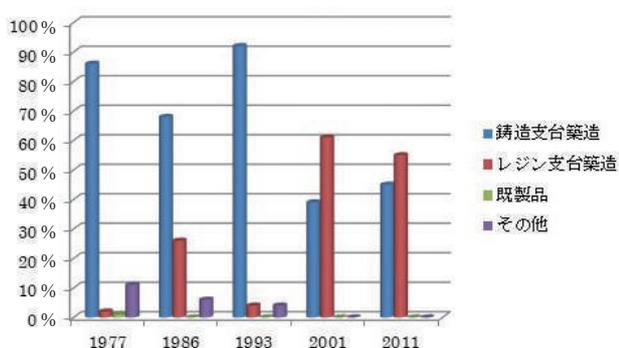


図1 鶴見大学歯学部附属病院補綴科における支台築造の種類別頻度

1980年に日本で初めて築造専用のレジンが市場に登場した。「クリアフィルコア」(クラレ社)である。これに続いて次々と築造用レジンが各社から発売され、その優れた操作性からまたたく間に普及し、旧来のアマルガム築造に取って代わった。同じ鶴見大学補綴科で1986年に行われた調査におけるレジン支台築造の頻度は26%に上った。

しかし、その凋落は早かった。臨床現場でレジン

築造体の脱落や二次う蝕が相次ぎ、歯科商業誌には「レジン支台築造の信頼性は低いか」との特集が組まれた。それに呼応して、1993年に行われた同補綴科でのレジン支台築造の製作頻度は4%にまで低下した。

その原因は、高い操作性に潜む安易な取り扱い、条件の悪い歯への築造など適応症選択の誤りにあったとされる。しかし、今日目から見れば、支台築造における接着の対象が主として象牙質であることから、当時の不十分な象牙質接着に起因したことは明らかである。

2. 今日のレジン支台築造のいしずえ

クリアフィルコアの発売から5年ごとに補綴専門誌(日本補綴歯科学会雑誌)に見られる支台築造関連の論文数をみると、1981-1985(1期)に10論文、1986-1990(2期)に11論文、1991-1995(3期)に18論文、1996-2000(4期)に7論文、2001-2005(5期)に14論文とかなりの数に上る。そのうちレジン支台築造に関する論文数は1期に1論文、2期に3論文、3期に10論文、4期に4論文、5期に6論文で、3期で急増している。

3期で支台築造関連ならびにレジン支台築造の論文が多いのには理由がある。1993年に画期的なレジン支台築造材料が市販されたからである。それがクリアフィルコアの後継として開発されたデュアルキュア型の「クリアフィルDCコア」(クラレ社)で、レジン支台築造に関する上記の3期10論文のうち6論文はこの材料に関する基礎研究であった。

これらを含む多くの基礎研究によって、新しく開発されたクリアフィルDCコアが、象牙質

との界面に形成する樹脂含浸層がそれまでの材料にない高い接着強さとその耐久性を示すことが確認され、その後のレジン支台築造の信頼性を高めることに大きく貢献した。2001年に行われた鶴見大学補綴科におけるレジン支台築造の頻度は61%を占め、大学病院という特殊性はあるものの、それまで長い間トップを占めていた鑄造支台築造の39%を大きく凌駕することになった。

3. その後の展開

支台築造の術後トラブルとして最大の問題は、その脱落であったが、築造用レジンと象牙質との強い接着が可能となって、この問題がおおよそ解決し、人々の関心は「歯根破折」に向かったように思われる。特にそれまで脱落防止のために必要とされた既製金属ポストや鑄造ポストが歯根破折の誘引になる可能性が指摘され、象牙質に近い弾性係数を有するため歯根内に応力の集中部位を作らず、したがって歯根破折を惹起する可能性の低いファイバーポストが開発（1989年）されるに及んで、レジン支台築造の使用が強く推奨されるようになった²⁾。

日本でファイバーポストが認可されたのは“FibreKor Post”（ペントロンジャパン社）が最初で（2003年）、その後次々と新しい製品が認可された。2011年に行われた鶴見大学での調査では、レジン支台築造が築造全体の55%を占め、ファイバーポストはレジン支台築造の31%で使用されていた³⁾。そして2016年にファイバーポストはついに保険診療で使用可能な材料として収載された。

最後に、医療保険制度でのレジン支台築造の使用頻度の推移を厚生労働省発表の「社会医療診療行為別統計」の延べ算定回数によってみると（図2）、レジン支台築造が実体と思われる「支台築造（その他）」の比率は2004年の30.6%から2016年の49.7%へと約20%も増加し、鑄造支台築造とちょうど折半する状況となっている。

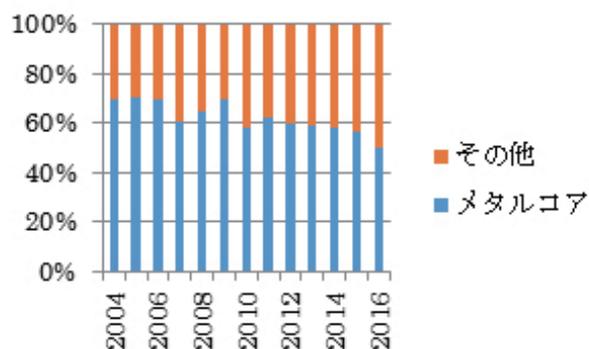


図2 支台築造の方法別頻度の推移

「メタルコア」と「その他」の比率を示す。

また、ファイバーポストの保険収載の影響をみると、前年の43.6%から大幅に伸びている。今後、保険収載の後押しを受けてさらに使用頻度の増すことが予測される。

以上のように、導入の当初にその推移が危ぶまれたレジン支台築造法であったが、40年近い年月を経てようやく日本の歯科臨床に定着したように見受けられる。ただし、この築造法が完璧ということではもちろんない。さらに信頼性の高い術式を求めて引き続き改良を続ける必要がある。

文 献

- 1) 天川由美子, 石原正隆, 岩並恵一, 他: 支台築造コンポジットレジンに関する研究 第10報 各種支台築造用コンポジットレジンの接着強さについて. 鶴見歯学 21: 305-311, 1995.
- 2) 福島俊士, 坪田有史: 今, 支台築造をどう考えるか, 特にファイバーポストを利用する築造法について. 歯医誌 63: 140-149, 2010.
- 3) 坪田有史, 深川菜穂, 佐々木圭太, 他: 支台築造の比較統計的観察(第5報), 日補綴会誌 4 (121回特別号); 183, 2012.

接着ブリッジの誕生

岡山大学名誉教授
山下 敦



1. 医療従事者としてのミッション

私が補綴学講座に入局して間もなく、バンドクラウンに替わって「最先端・生物学的補綴の全部鑄造冠」と紹介され、バンドクラウンは大学の講義から雲散霧消した。しかし、医員診療での全部鑄造冠は、10年も満たない経過の中で、冠マージン部の2次う蝕に始まり、無髄歯では治療不可能な歯質崩壊や根尖性歯周炎が発症し、歯を失うことが多いと感じるようになり、疫学調査でも鑄造冠はバンド冠より短命であるとの報告が散見されるようになった。

「バンドクラウンに勝る先端技法」と信じ、教えてきた鑄造冠が、バンド冠より短命である現実に接し、「これでは患者に申し訳がない」との思いと、「教える者の使命感」から、短命の「原因と対策」を探る日々がスタートした。

2. 全部鑄造冠が短命な原因の探索

短命の原因と考えられる合着セメントの組成など種々検討したが、確たる原因が見出せないなか、安易な失活処置は歯科医の特権のごとく横行していた。

「患者が利益を得る治療」、「少なくとも患者に害を与えない治療を」との思いは募るばかりで、数年後にたどり着いたのは「歯を削らない・神経を取らない修復・補綴法」であった。しかし、当時の歯科補綴学は、「歯科材料による置換治療」に依存し、材料の種類や作製法にエネルギーが注がれるなかで、私の夢を叶えてくれる材料はなく、熱い思いは「儚い夢」でしかなかった。

3. 「日本接着歯学研究会」の立ち上げ

保存修復に複合レジンが使われ始めた頃、補綴領域での省力化を目的に鑄造金属支台歯に替

わる支台歯用複合レジン Corelite (鐘紡) の製品化が叶い多用した。そんな時、歯列矯正 DBS 用 4-META/MMA-TBB レジンを知った。待ちあぐねていた歯質と接着する材料の台頭は「歯の保全・加療歯の延命に繋がる理想の材料」と確信し、欠損ブリッジの臨床試用を始めた。

或る日、増原英一先生から、「先端歯科医療を語る会に誘いを受けた(メンバーは、増原英一、三浦不二夫、森田福男、森田隆一郎、荒井敏夫の5諸氏に山下)。会では4-META レジンで試用している新規ブリッジの広報を勧められた。私は、新規ブリッジの普及には基礎と臨床が「接着を専門に研究する会」をもち、幾何かの経年観察が必要であると頑なに主張した。暫くして研究会を創ることになり、1983年4月に「日本接着歯学研究会」が誕生した。1回目の研究会は増原先生が、3回目は私の担当でRochet, AL先生を京都に招いて開催した。

4. 「接着ブリッジ」構成要素の研究開始

1980年11月神奈川県で開催された第67回日本補綴歯科学会の特別講演で増原英一先生より「真坂、山下の接着ブリッジ」が紹介された。技法の裏付けが不十分なままマスコミの知るところとなったが、新規接着材をリン酸亜鉛セメントに続く材料と捉えず、「ゼロの概念」に基づく医療」すなわち、生体侵襲(人的介入)の少ない生体尊重の医療が可能な「思想の材料」と捉え、さらに多量の歯質を失った「修復・補綴歯の延命を図る」ことができるとの信念を基に研究を続けた。

5. 「接着ブリッジは落ちるから駄目だ」

数年が経過し、「接着ブリッジは早期に落ちる

から駄目だ」と囁かれ、そのトーンは次第に大きくなった。原因は「強力な接着」のインパクトが嵌合維持力を上回ると理解されていることに加え、患者中心の医療概念 (POS) が十分理解されていない当時では、歯が壊れるよりブリッジが外れることの方が重大で、信用に関わると理解されていることを知り、リテーナーデザインの重要性と接着ブリッジは患者中心の医療の上に成立していることの理解を求めた。

6. 「接着ブリッジ」の生存率と成果

接着ブリッジの各構成要素の検討がほぼ終了して短期脱落がなくなり、接着ブリッジの15年生存率を調べた (図1)。

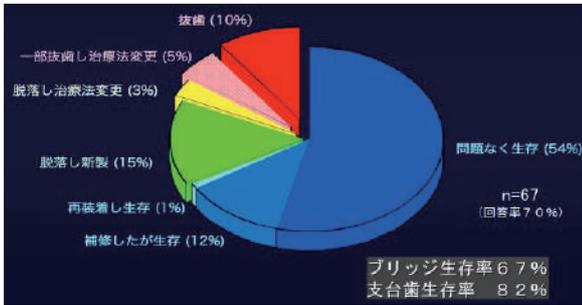


図1 接着ブリッジの15年生存率 (岡大1補綴)

1995年に「高度先進医療」として (旧) 厚生省の認可を得ることができた。岡大に続いて広島大学 (濱田泰三教授), 長崎大学 (熱田 充教授), 鹿児島大学 (田中卓男教授) も認可され、13年後の2008年に接着ブリッジが保険医療に導入されるに至った。



図2 前歯接着ブリッジ第1号

左: 1982年に接着, 右: 34年後

第126回日本補綴歯科学会を機にリテーナーをCo-Crと金合金で作った接着ブリッジの各1号の経過を調べた結果 (図2, 3)。いずれも30

年以上経過し、歯冠補綴歯の平均寿命²⁾より遙かに長命であった。



図3 金合金臼歯接着ブリッジ第1号

上:1984年に接着, 下: 32年間生存後小白歯リテーナーで破断したので再製作する

7. 「切削・置換治療」から「補綴装置・歯の延命治療」へ

技術偏重の切削歯学の真只中で補綴を学んだ私は、歯を保全し、国民の健康に寄与するには「非切削・非抜髄」に加え、「口腔衛生の確立」が基盤であることを学んだ。爾来、多くの方々のご協力を得て夢に見た「接着ブリッジ」が誕生した。

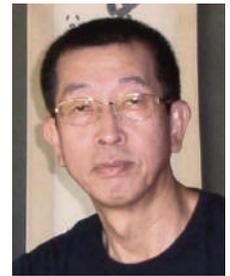
近年のインプラント歯は残存歯と無関係に咬合・審美が回復できる。しかし、インプラントを植立する顎骨は不変ではないし、口腔衛生の確立とメンテナンスが必須条件で、総ての患者が享受できるものでもない。再生医療がさらに進展するなかで、「接着材」は「歯の保全・補綴歯の延命」ができ、「患者の利益に繋がる」。

世界に先駆けて開発された接着材を誇りに思い、正しく多用されることを願ってやまない。

文 献

- 1) 黒岩保文: 患者の理解を得て最適な歯科医療を進めるためのヘルス/ケア情報マニュアル '90 基礎編. IMS 普及推進編集委員会, オーガナイゼーション・モデル, 静岡, 1989.
- 2) 矢谷博文: 補綴装置失敗のリスクファクターに関する文献的レビュー, 補綴誌 51: 206-221, 2007.

接着ブリッジの進歩改良 -その40年の歴史-



鹿児島大学名誉教授
田中卓男

接着ブリッジは欧米で考案されたロケットブリッジ(図1)やメリーランドブリッジ(図2)などの術式に、日本で独自に開発された接着性レジンを組み合わせて実現したものである。現在MI (Minimal Intervention) がクラウン・ブリッジ治療の当たり前の概念となっているが、接着ブリッジは40年近く前からMIを実現させた術式であり、現在に至っても生活歯支台の欠損補綴における重要な術式となっている。



図1 ロケットブリッジ



図2 メリーランドブリッジ

接着ブリッジの改良は、リテーナーデザインと接着システムの2面から実施されてきた。初期の接着リテーナーのデザインは、前歯部はロケットブリッジ、臼歯部はメリーランドブリッジのデザインを踏襲している。初期の症例で多発したリテーナーの剥離は、接着面積の不足が原因と考えられ、リテーナーの面積拡大が図

られた。しかし、このことでリテーナーは剛性強度が低下して変形しやすくなり、剥離事故防止の対策とはなり得なかった。その後、リテーナーの剛性強度の重要性が認識されるようになったが、当時もまだリテーナーの基本形状が初期デザインのままであったため、剛性向上は図3に示すようにメタル厚さ増加が唯一の手法であった。



図3 リテーナーを厚くして剛性を高めた初期の接着ブリッジ

しかし、リテーナーを厚くするには限界があり、しかも貴金属接着プライマーの導入で、使用メタルがCo-Cr合金やNi-Cr合金から機械的性質の低い金銀パラジウム合金へと移行したことから、新たなリテーナーデザインが模索されるようになった。そして、眞坂によって初期デザインから脱却した新しい形状のリテーナーとして接着嵌合リテーナー²⁾が考案されることになった(図4)。このデザインは維持力不足を嵌合効力で補うというよりも、リテーナーの剛性を高めることに主眼が置かれ、臼歯部リテーナーであれば、それまでは遊離端エンドとなっていたリテーナーの遠心部分を、咬合面中央を走る細

いメタル部分と結合させて D 字型としている。この接着嵌合デザインにおいても、対合歯とのセントリックストップとなる舌側や口蓋側の咬頭は削除されることなく保存されるため、テンポラーブリッジを必要としないなどのメリットは、従来デザインと同様に生かされている。前歯部リテーナーも同様の剛性が高いデザインとなっている。



図 4 D 字型リテーナーで剛性を確保した最近の接着ブリッジ

この接着嵌合リテーナーのデザインは私にとって大変思い出深いものである。私自身も同様の D 字型の接着嵌合タイプのデザインを考案しており、それをてっきり私が最初の考案者のように思い込み、いくつかの講演においてそのような発言を行っていた。ところが、接着歯学会主催のシンポジウムで講演することになり、原稿作成のための文献調べを行っていたところ、随分以前の 1983 年にすでに眞坂が臨床例で紹介しているのを知ることとなった。その時の驚きは大きく、今でも忘れられない記憶として残っている。そのシンポジウムで、D 字型デザインの考案者が眞坂であることを紹介したのはいうまでもないことである。講演が終わっての質問、追加の時に、会場から当の眞坂先生が立ち上がられ、紹介してくれてありがとうという鷹揚な感謝の言葉に心底ホッとすると同時に、もし気がつかなければ大変な失態を続けるところであり、私の悪運がまだ尽きていないことに感謝したも

のである。

接着ブリッジの進化において忘れてならないのは接着システムである。1980 年代初頭の接着ブリッジ導入時には、メタル表面に 4-META や MDP などの接着性モノマーとの反応性が高い酸化膜を生じさせ、それを介して接着するものであった。そのため、酸化膜が生じやすい Co-Cr 合金を応用したり、メタル表面にスズ酸化膜を生成させたりする電析装置などが考案されている。貴金属合金についても加熱酸化処理法が考案されている。しかし、第 1 世代ともいべきこれらのメタル接着システムは、酸化膜の生成条件によって接着性が変化するなどの問題を有していた。

次に導入されたのが、分子中に S (硫黄) 原子を有するチオールモノマーを応用した第 2 世代の接着システムである³⁾。チオールモノマー含有プライマーは、アルミナブラストしたメタル面に塗布するだけで金銀パラジウム合金を始めとする貴金属合金に良好な接着性を発揮する。現在では接着ブリッジ装着において最も広く使用されるシステムになっている。

欧米では、リテーナー被着面をトリボケミカル反応の応用によりシリカコーティングして、シランカップリング剤を介してからレジンセメントで装着する方法が普及している。このシリコン酸化物のシリカを介在させる接着システムは、日本における金属酸化膜を介した第 1 世代のシステムに相当する。

文 献

- 1) 田中卓男, 永野清司:接着ブリッジの技工. 歯科技工 12; 1-7, 1984.
- 2) 眞坂信夫: 接着ブリッジの臨床 (2) 接着ブリッジの診断から装着までの実際 (上). 日歯評論 490; 159-178, 1983.
- 3) 小島克則, 門磨義則, 今井庸二: トリアジンチオン誘導体モノマーを利用した貴金属の接着. 歯材器 6; 702-707, 1983.

接着嵌合ピンブリッジ

眞坂歯科医院
眞坂信夫



接着ブリッジの歴史は抜去歯をポンティックとして酸エッチングした両隣接歯にコンポジットレジンで接着した Rochette (1973 年)¹⁾ が始まりと言われている。これが日本で展開するようになったのは、歯質と金属に接着する 4-META/MMA-TBB 系のスーパーボンド C&B (1982 年 2 月)、ならびに、リン酸エステル系のパナビア EX (1983 年 9 月) が発売されるようになってからである。

健全歯質の削除を僅かにして欠損補綴ができるこの金属リテーナーを使った接着ブリッジは、画期的な手法であったために多くの臨床医が取り組む形になった。しかし、結果は脱離のトラブルが多く、接着ブリッジに対する批判が大きくなった経緯がある。これは、接着ブリッジに積極的に取り組み、それなりの効果を得ていた私にとっては非常に残念なことであったため、この不評の原因を明確にし、対処法を考える必要に迫られた。

それで考えたことが、接着法のテクニックがまったく新しい手法であったことによる使いこなしの難しさもあったが、大きな問題は、接着ブリッジをどのような症例に、どのようなコンセプトで活用するかの基本設定を明確にする必要性であった。

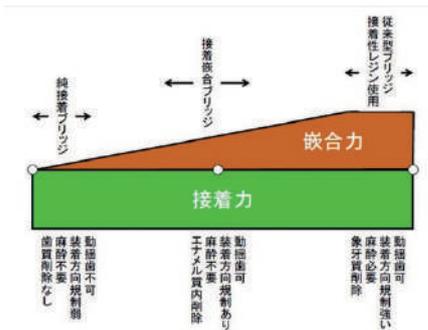


図 1 接着ブリッジの分類

1. 接着ブリッジ法の基本的考え方に沿った分類法

接着ブリッジの基本的考え方を「接着ブリッジのシステム化」²⁾と題して接着歯学に報告したのは、5 年経過症例が記録できるようになった 1987 年であった。内容は図 1 に示すように、①純接着ブリッジ (歯質をまったく削除しないで接着力だけで維持する術式で、対合歯とのクリアランスが確保できる症例)、②接着嵌合ブリッジ (歯質削除をエナメル質内にとどめる術式)、③嵌合接着ブリッジ：従来法に接着材を適用する術式) の 3 つに分けたことである。そして、臨床医が不安をもつ純接着ブリッジの接着耐久性については 5 年を設定した。受診者には歯質削除のない純接着ブリッジの利点と、脱離しても再接着で対処できることを説明し、了解を得た症例に適用すべきとしている。

2. 歯髄安全性の証明で変わった接着嵌合ピンブリッジ

1990 年に入って大きく変わったのが歯髄損傷の不安があった 4-META/MMA-TBB レジンが、逆に歯髄を安全に保存することを病理組織学的に実証できたためである³⁾。これにより、生活歯を象牙質まで削除する従来法の嵌合接着ブリッジにおいても、接着性レジンによる歯髄損傷をまったく心配せずに施術できるようになったため、これ以降はすべての歯冠修復物の装着に 4-META/MMA-TBB レジンを使用できるようになり、維持耐久性が大きく改善したことである。また、この歯髄安全の実証で大きく展開したのが接着嵌合ピンブリッジである。

接着ブリッジの脱離トラブルは、歯質削除を

抑えたエナメル質内窩洞の保持力不足にあった。

図2は接着ブリッジシステム化で呈示した窩洞形態をエナメル質内に止める設定にした接着嵌合ブリッジの窩洞形態である。この保持形態は前歯部形態に問題があった。臼歯は嵌合保持力を確保できたため、良好に維持できたが、前歯は審美性の問題で舌側だけのメタルフレームになるため、エナメル質内の窩洞形態では十分な嵌合保持力を確保することができなかった。



図2 接着嵌合ブリッジのエナメル質内保持窩洞

そこで考えたのがピンホールの併用であった。ピンレッジの支台装置は歴史が古く、維持力の強さにも信頼があったが、この手法を前歯部に適用するには長さ2mmのピンを3本形成する条件があったため、平行性維持・印象採得・技工操作が難しいことで一般化していなかった。しかし、このピンレッジに接着性レジンを活用することで、ピンの長さを変えることができれば話が変わることになる。また、ピンレッジ窩洞は象牙質まで入り込むため、ピンの長さを短くしても4-META/MMA-TBBレジンに歯髄為害性があれば問題となるが、為害性のないこと

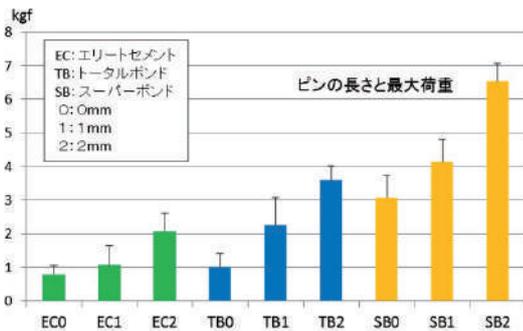


図3 ピンの長さ最大荷重

が明確になったことで、安心して取り組めるようになったためである。図3は接着ブリッジのピン形態に関する実験データであるが、4-META/MMA-TBBレジンを活用すれば、ピンの長さ1mmでも従来法の長さ2mmのピンの2倍近い維持力を示している。

この結果を得て設定したのが直径0.7mm、長さ1mmのピンを形成する接着嵌合ピンブリッジである。図4は、交通事故で喪失した21|12欠損をこの手法で装着した③21|12③接着嵌合ピンブリッジの26年経過症例である。

この接着嵌合ピンブリッジは欠損歯補綴に大きく活用できると期待している。



図4 3|3支台の接着嵌合ピンブリッジで26年間維持している（エックス線写真：26年後）。

文献

- 1) Rochette AL: Attachment of a splint to enamel of lower anterior teeth. J Prosthet Dent 30; 418-423, 1973.
- 2) 眞坂信夫: 接着ブリッジのシステム化. 接着歯学 5; 77-86, 1987.
- 3) 眞坂信夫, 近藤康弘: 支台歯侵襲を抑えた進化した接着ブリッジ. ザ・クインテッセンス出版: 東京, 2004.

ファイバー補強接着ブリッジ

日本歯科大学名誉教授
新谷明喜



約 30 以上年前から、安かろう、悪かろうと評価されていた硬質レジンの改良が求められていた。そこで、新規開発した歯冠用硬質レジン（セシード、現アプリコード）は、金属とレジンに強固に接着する表面処理材（アロイプライマー）および接着材（パナビア）の応用により、硬質レジン前装冠の審美修復用材料として臨床で注目された。この材料は加熱重合から光重合に代わり、フィラーの組成やマトリックスとフィラーの結合を改良したことにより、前歯部の前装冠から小臼歯部レジンクラウンとしても応用された。しかしながら、この材料をもってしても大臼歯レジンクラウンには、咬合力に対応する機械的性質や耐摩耗性が不十分で、変色、光沢の消失や破損により実際の臨床に応用できなかった。さらなる材料革命を求めて、日本歯科大学とクラレメディカルによる“臼歯部歯冠用硬質レジンの機械的性質に関する共同研究”を行い、92 wt%のフィラーを含有させて機械的性質を向上させた臼歯部用ハイブリッド型レジンを開発した。市販するに当たり、歯冠用レジンであるがセラミックスに近似した性能に改善したので、商品名としてハイブリッドセラミックス（エステニア）と命名して市販し、臨床で脚光を浴びることになった。

この当時、保険用金属の価格高騰が医療費を圧迫して社会問題になった。金銀パラジウム合金の代替材料として、ハイブリッド型レジン単体のクラウンブリッジによるメタルフリー修復への臨床応用が求められていた。筆者は、レジン単体のブリッジに使用してみるとポンティックと隣接面連結部から破損し

て失敗した。泣く泣く、近心隣接面からポンティック咬合面および遠心隣接面までの細長いメタルフレームを製作、作業用模型上でハイブリッド型レジンに築盛・重合・研磨してメタルフレーム補強ハイブリッド型レジンブリッジを完成した。ブリッジ内面にシランカップリング剤と支台歯に歯質表面処理材を塗布して接着材で複合化した結果、トラブルは防止できたが、残念ながらレジン単体のブリッジではなく、金属の補強に代わる材料の開発と最適な補強形態を研究する必要が生じた。

2001年、フィンランド、トゥルク大学の Eija Sailyoja 先生が海外研究員として日本歯科大学に赴任してきた。Sailyoja 先生は、トゥルク大学 Pekka Vallittu 教授の元で開発されたファイバーを紹介し、日本におけるファイバー補強ブリッジの共同研究を開始した。アメリカで開発されていたファイバークラウンやブリッジの臨床評価は不評であった。その理由は、ファイバーの表面処理材や高強度コンポジットレジン、接着材が未開発であったためである。その当時、外国には接着理論と高強度コンポジットレジンがなかったのである。そこで、表面処理したファイバーで補強したハイブリッド型レジンの曲げ強さに及ぼす研究を行い、ファイバーによる補強はレジン単体の曲げ強さを 3~5 倍増加させる効果を認めた。

欠損部位の両隣接歯が健全歯であれば、歯質保存を考慮して接着ブリッジが選択される。そこで、ファイバー補強接着ブリッジを臨床で安全な補綴装置とするため、ファイバーが補強材として有効に働くためのフレーム形状

について構造力学的研究を行った^{2,3)}。その結果、前歯部・臼歯部ブリッジに設定する最適なファイバー形状とブリッジの破壊に寄与する応力がどの程度減少するかなどの補強効果を明らかにし、ブリッジ形態におけるファイバー設計の条件を解決した。また、接着ブリッジとして応用した場合のファイバーブリッジの優位性³⁾や装着材料の選択基準についても明らかとした。ところが、口腔内で機能しているブリッジには、常に咬合圧負荷が繰り返されている。このような観点から静的な物性のみならず、動的荷重を負荷する疲労試験が必要であり、疲労特性に及ぼすファイバー補強量、ボンディング材へのフィラー添加量、水中における浸漬温度の影響を研究するため3点曲げ荷重を最大 10^5 回まで負荷して破断繰り返し数、未破断試験数、その残存曲げ強さを調べた。その結果、ハイブリッド型レジンの耐疲労特性は、ファイバー補強およびボンディング材へのフィラー添加によって向上し、水中環境下では水分の侵入と温度の上昇により低下する可能性が示唆された。ファイバー補強ハイブリッド型レジnbridgeの耐久性を調べ、長期間機能する安全性を示した。

このような基礎研究と長期間の臨床評価(図1)とにより、ファイバーとハイブリッド型レ

ジンを応用する接着理論、接着材を応用した臨床術式と技工操作は、厚生労働省告示第576号に金属代替材料としてグラスファイバーで補強された高強度のコンポジットレジンを用いた臼歯部3ユニットブリッジ治療技術として採用され、その後の国民健康保険導入への礎となり、口腔の健康維持と管理に貢献できるようになった。

文 献

- 1) Sailynoja SE, Shinya A, Gomi H, Ishii Y: The effect of immersion temperature on the flexural strength of a pre-coated fiber reinforced composite resin. *Prosthodont Res & Pract* 2; 1-10, 2003.
- 2) Shinya A, Yokoyama D, Lassila LV, Shinya A, Vallittu PK: Three-dimensional finite element analysis of metal and FRC adhesive fixed dental prostheses. *J Adhes Dent* 10; 365-371, 2008.
- 3) Keulemans F, Shinya A, Lassila LV, Vallittu PK, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ, De Moor RJ: Three-dimensional finite element analysis of anterior two-unit cantilever resin-bonded fixed dental prostheses. *Scientific World Journal* 864389; 1-10, 2015.

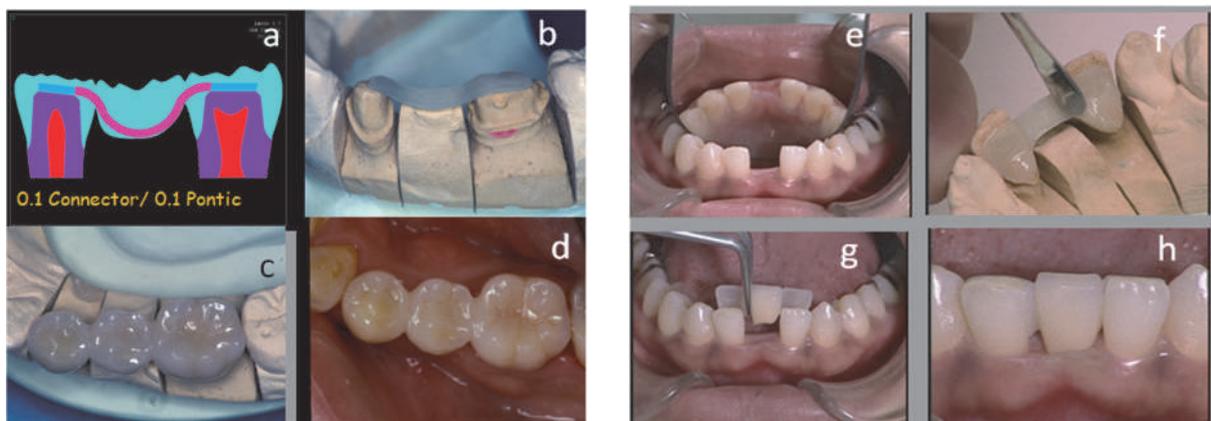


図1 ファイバー補強ハイブリッド型レジnbridgeのFEM, 技工操作および臨床例 (a: FEMによるファイバー補強ハイブリッド型レジnbridgeの最適設計, b: ファイバーの設置位置, c: 技工物の完成, d: 接着終了後, e: 正面観, f: ファイバーの設置とレジンの築盛, g: ブリッジの試適, h: 接着終了後)

オーバーキャストイング

九州歯科大学口腔機能学講座生体材料学分野教授
清水博史



オーバーキャストイングは、もともと陶材焼付鑄造冠の破折事故に対する補修用の装置であった。接着の概念がない時代に考案されたもので、当初、機械的に維持されていた。近年、金属接着技術の進歩にとともに、より確実な補修法として紹介されている。一方、多数歯にわたる大型の補綴装置の除去から始まる一連の歯科処置は、患者、術者の負担がともに大きい。オーバーキャストイングは、このようなときに適用できる。すなわち装置全体は除去せず、装置自身の一部を小範囲に形成する。印象採得後、間接法で部分的な装置を作製する。これをセットして処置が完了するので、処置は大掛かりにならない。

筆者は、オーバーキャストイングを色々な局面で多目的に応用してみた。支台歯の冠除去が不可避と思われた欠損補綴の症例で、比較的長期間の通院を要する旨を初診時に説明したところ、回数と治療期間に対して患者の承諾が得られなかったことがきっかけであった。そして、筆者の経験したどの症例においても、オーバーキャストイングに対する患者の評価は高かった。

本稿では、片方の支台装置にオーバーキャストイングを用いた追加用ブリッジを作製し、既存のブリッジと連結した臨床例²⁾を紹介する。79才の男性が、上顎左側第一小臼歯の欠損補綴を希望して来院した。左側犬歯は、反対側の大臼歯部にまで至る大型のブリッジの支台歯になっていた。左側第二小臼歯はほぼ健全で、動揺は生理的範囲内であった。患者は、高齢と全身疾患による体力の低下のため、短期間で処置が終了することを強く希望した。そこで、既存のブリッジはそのまま活かして、オーバーキャストイングを犬歯の支台装置とするブリッジを追加するプラ



図1 作業用模型

犬歯のアイランド型と小臼歯のD字型のデザイン(図2と対応している)。犬歯舌側面の中央に維持ホールを追加した。文献2より転用。



図2 完成した追加用ブリッジ

模型上では一見通常の接着ブリッジに見えるが、犬歯は既存ブリッジの支台歯である。内部では図1のホールにポスト部が嵌入している。文献2より転用。



図3 追加用ブリッジセット後

犬歯のオーバーキャストイングがジグソーパズルのように収まっている。文献2より転用。

ンを提案し、承諾が得られた。犬歯には、原則的に対合歯と接触滑走しない部分を利用する形成を行ったところ、舌側面の一部にアイランド状に未形成部が残った。中央に維持力増強のためのホールを追加した。第二小臼歯には、いわゆるD字型の形成を行った。精密印象採得後、作業用模型を作製した(図1)。通法に従い、12%金銀パラジウム合金と歯冠用硬質レジンを用いて、追加用ブリッジを完成した(図2)。2回目の来院時、口腔内に試適し、適合や咬合をチェックしたところ、ほとんど無調整で済んだ。追加用ブリッジの内面に対しては、12%金銀パラジウム合金に対する通常の被着面処理を行った。犬歯の金属切削面に対しては、ポータブルサンドブラスターでアルミナブラスト処理後、貴金属-非貴金属両用接着性プライマーを塗布した。当時は使用されている金属の種類が不明であったためこのような処置を行っていたが、実は対象が12%金銀パラジウム合金と判明している場合にも、両用プライマーを用いるのがよい。その理由の詳細については別の機会に述べたい。第二小臼歯のエナメル質被着面に対しては、リン酸エッチングを行った。その後、レジンセメントを用いてセットした(図3)。機能が回復したことと、希望通り2回の来院で短期間のうちに処置が終了したことに対し、患者の高い満足が得られた。それから2年5か月の間、経過を観察する機会があったが、当該ブリッジはトラブルなく機能していた。

オーバーキャストの利点として、以下の事項があげられる。

- ① 来院回数が少ない。
- ② 治療期間が短い。
- ③ 患者の苦痛が小さい。
- ④ 咬合関係を保全しやすい。
- ⑤ 技工作業が容易である。
- ⑥ 使用する材料とその費用が少ない。

一方で、本法には既存の補綴装置を除去しない

ことに起因する欠点もある。それは、支台歯内部の情報が十分には把握できないことである。視診、エックス線検査、器具を用いた触診など可能な診察・検査をできるだけ多角的に行い、本法の適用が妥当かどうかを総合的に判断する他はない。被覆冠そのものを切削するので、一般に対象が硬く、形成にやや時間を要することも欠点である。

オーバーキャストのセットに際し、口腔内では、理想的な被着面処理が困難な場合がある。また、支台歯に動揺歯が含まれる場合には、接着ブリッジと同様に脱離のリスクが高くなることが予測される³⁾。このようなことを鑑みれば、オーバーキャストの形成に接着ブリッジのような定形はないので、状況が許す範囲で機械的維持を積極的に付与するのがよい。接着ブリッジと異なり対象が失活歯であることが多く、付与は容易である。

教科書的に理想的な診療計画の実施が、臨床の場では患者にとって常に幸福とは限らない。現実には来院回数を減らしたり、治療期間の短縮をはかったりしたい場合もある。超高齢社会を迎え、一部の不備には目をつぶってでもそれを優先せざるを得ない局面が増えることも予想される。このとき、オーバーキャストは有用なオプションのひとつになるものと思われる。

文 献

- 1) Matsumura H, Atsuta M: Repair of an eight-unit fixed partial denture with a resin-bonded overcasting: a clinical report. *J Prosthet Dent* 75; 594-596, 1996.
- 2) 清水博史, 松村英雄: 口腔内既存の金属補綴装置を活かす接着技法. *歯界展望* 126; 66-75, 2015.
- 3) 清水博史, 川口智弘, 高橋 裕: 削除量の少ない部分被覆冠による動揺歯の固定. *接着歯学* 29; 16-21, 2011.

直接法接着ブリッジの臨床

鹿児島大学名誉教授
田中卓男



直接法接着ブリッジは固定性欠損補綴の術式であり、ダイレクトボンディングブリッジとも称される。接着ポンティックとかアドヒージョンポンティックという名称も同様の手技をさしている。前歯部の1歯ないし2歯欠損が適応症例となり、義歯用のレジン歯や歯周病の悪化などで抜歯された歯牙の歯冠部などがポンティックとして用いられる。また、図1、2に示したように、部分床義歯のクラスプを除去したものが装着されることもある。



図1 2歯欠損の部分床義歯



図2 クラスプを除去してから両隣接歯に接着

基本的な術式として、支台歯はエナメルエッチングを行い、ポンティックとして用いるレジン歯は連結部分にアルミナブラストを施し、抜去歯であればエナメルエッチングを行う。装着は4-META/MMA-TBB系のレジンセメントを使用するが、コンポジットレジン系の材料

が用いられることもある。その際、透明色のレジンセメントを使用すべきでアイボリー色を用いると接合部分が不自然な外観となる。レジンセメントの硬化後、接合部分に補強用の金属線を挿入する細い溝を形成して、支台歯のエナメル質が露出した部位については再度のエナメルエッチングを行う。そこに金属接着プライマーを塗布した金属製の補強線を挿入後、レジンセメントで固定すれば完成する。補強線は太いものを片側1本、両側で2本使用するよりも、細いものを切縁寄りと歯肉側寄りに各1本ずつの片側2本、両側で4本の設置が望ましい。片側1本の補強では、ポンティック切縁に咬合圧が加わった時に、補強線を軸とする回転力が生じて剥離しやすくなる。



図3 14年を経過した直接法接着ブリッジ



図4 有床義歯の鉤歯ともなっている状況

この欠損補綴術式は、最初はテンポラリーブリッジとして普及し、最近では接着材料の進歩や補強方法の改良により10年を越す使用に耐えた症例も報告されている。図3、4の膿漏固定を兼ねてレジン歯を装着した症例では、金属床義歯の支台となっているにも関わらず、14年間の使用に耐えていた¹⁾。

私が最初にダイレクトボンディングブリッジと出会ったのは、東京医科歯科大学の医用器材研究所に在籍していた1979年のことである。当時、大学院生だった鈴木司郎先生（後年、アラバマ大学教授）が、結婚式を間近にひかえた職員の上顎中切歯欠損に、試作品の4-METAレジンを使ってレジン歯を装着したのを見て、着想の妙に感心したものである。その後、鹿児島大学で吐噶喇列島の巡回診療に参加するようになり、自分でもダイレクトボンディングブリッジ治療を行なった。島民が本格的な歯科治療を受けるには、週2便の村営フェリーに乗って、鹿児島市か奄美大島の名瀬市に出かけるしかなく、これは牛の世話に追われる多くの島民にとって大変困難なことであった。そのため前歯欠損の人も多く、1時間程度でブリッジが完成する本術式は大変喜ばれたが、耐久性に不満が残り、半年後の再訪時にポンティックが欠落していることも珍しくはなかった。このため補強法の検討を始めることになり、補強材はポンティックに最初から固定しておくのではなく、まずポンティックを支台歯に装着してしまい、後から挿入することで正確な作業を簡単に行えるようになった。



図5 直接法接着ブリッジの補強に効果的な金属製ピン

また、ポリエチレンファイバーなど様々な補強材料を試した結果、図5に示すような金メッキを施した支台築造用ピンの応用により、優れた補強効果と良好な審美性を得られることが判明した。

余談ながら、このような吐噶喇列島の巡回歯科診療の様子はクインテッセンスのメール新聞に連載され、鹿児島大学歯学部の特設地域医療への貢献の様子を全国に発信した²⁾。図6は諏訪之瀬島のコミュニティーセンターに開設した、昼敷きに障子という純和風臨時診療室の様子である。



図6 吐噶喇列島諏訪之瀬島における臨時歯科診療室

現在の直接法接着ブリッジは、多くがテンポラリー用途に使用されているが、将来は接着材料の性能向上や耐摩耗性に優れたコンポジットレジン歯との効果的な接着システム、さらにはより強靱な補強方法の開発などにより、パーマネント用途にも応用可能になるものと期待される。

文献

- 1) 田中卓男, 松村英雄: 長期経過のある臼歯部接着ブリッジ. 口腔にやさしいエコ・サイジングの修復治療 (福島俊士編), デンタルダイヤモンド社: 東京, 2009, pp96-99.
- 2) 田中卓男: 南の島への歯科診療-トカラ列島奮闘記- Quintessence Mail News『クイント』, クインテッセンス出版: 東京, 2001年7月から10月にかけて連載.

直接法接着ブリッジの臨床使用

東京医科歯科大学
田上順次



1. はじめに

接着ブリッジが様々な発展を遂げる中で、臨床現場においては特に前歯の抜歯を行った際、早期にあるいは即日で喪失歯部位の審美性の回復に接着が活用されてきた。このような臨床的な必要性から、隣接歯に義歯用の人工歯や抜去歯の歯冠部を直接接着させる即時接着ブリッジが多く臨床家によって行われてきた。

多くは抜歯窩の治癒の後、最終補綴を行うことが前提として行われてきた。しかしながらこうした即時接着ブリッジの経過が良好で、長年にわたって口腔内で機能する例も多かった。近年特に前歯部の大型の歯冠修復に際しても直接法コンポジットレジン修復が行われるようになり、歯冠部の形態や色調の回復のための臨床的技法が普及している。こうした技術が融合して発展したものとして、コンポジットレジンによる直接法接着ブリッジと位置付けられる補綴法が確立されつつある。

2. 直接法接着ブリッジの特徴

直接法接着ブリッジでは、間接法による接着ブリッジと異なり、修復物を一定方向から挿入する必要がないため、隣接歯の切削量がより少なくなる。またポンティック部をコンポジットレジンで築盛することで形態や色調も自由に形成することができるだけでなく、間接法用の材料に接着させるよりも接着性に優れている。

コンポジットレジンによるブリッジは連結部で破折することが危惧されるが、非機能部位で審美性に影響のない部位ではコンポジットレジンの厚みを確保することや、リボン状のファイバーを併用することが推奨されている。

直接法の場合にはポンティック基底面や連結部歯肉側の形態付与には、隣接面の修復に用いられる、豊隆のあるマトリックスを利用する方法や、研究用模型上でワックスアップを行い、シリコーン材料により基底面まで含めたコアを作成して、これを口腔内で用いる方法などがある¹⁾ (図1, 2)。



図1 小白歯の欠損例にシリコーンコアを用いて直接法ブリッジを作製する方法



図2 同術後

3. 勝どきブリッジ

Sasseら²⁾は、片側のみを接着させるカンチレバー型のジルコニアフレームによる接着ブリッジの臨床経過を観察している。その結果、カンチ

レバー型接着ブリッジは従来型のブリッジと同等の保持率を示すことを報告している。この結果を考えると、特に連結部でのコンポジットレジン破折リスクの高いような直接法の症例では、あえてカンチレバー型とすることで、破折のリスクは低減する（図3-7）。



図3 前歯部の比較的大きな正中離開症例



図4 直接法で補綴した直後



図5 舌側でコンポジットレジンを厚めに築盛している



図6 12年経過後。術後5年で近心側が破折、その後カンチレバー型として7年経過

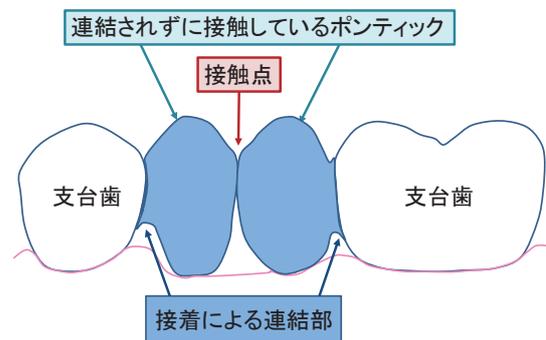


図7 勝どきブリッジの模式図

特に大白歯の欠損部ではポンティック部が大きくなってしまいが、両側の隣接歯に小白歯相当のポンティックを築盛、両側のポンティックで隣接面部の接触点を回復させる方法も有効である。このような形態では基底面や連結部の歯肉側のデンタルフロスによる清掃も容易である。このような形態の修復法を筆者は勝どき橋に倣って「勝どきブリッジ」と名付けている。

適切な症例選択によっては治療法として十分認知されるものと考えている。

文 献

1. NEXT! コンポジットレジン修復 8 steps & 8 cases, 田代浩史, 田上順次, 医学評論社, 東京, 2016年, 136-141頁
2. Sasse M, Eschbach S, Kern M: Randomized clinical trial on single retainer all-ceramic resin-bonded fixed partial dentures: Influence of the bonding system after up to 55 months. J Dent 40: 783-786, 2012.

接着性レジンの生体適合性と石灰化促進機能を有するレジン系歯髄直接覆罩材の開発

日本歯科大学名誉教授
加藤喜郎



接着性レジンによる歯髄保護・修復（レジン単一一体化修復）の目的と意義について要約すれば、1) 術式（歯髄保護→修復）の単純化、2) 適応症の拡大と術式の簡便化、特に保持形態が取りにくい軸側壁の露髄に対する覆罩の容易化、3) 成功率の向上等である。初期におけるヒト9名21歯、平均79日間の臨床成績・病理組織学的成績は良好で、接着性レジン直覆により安静が保たれば象牙質橋ができて治癒に至ることが分かった。患者15名18歯、平均4年間に亘る臨床経過観察では、13名16歯（88.9%）が経過良好で、2名2歯（11.1%）が経過不良であった。これらの結果より市販接着性レジンでも治癒が若干遅いものの直覆できる商品があることが分かった。

その後、“接着性レジンの生体適合性と石灰化促進機能を有するレジン系直接歯髄覆罩材の開発”として行ってきた一連の研究内容を要約すれば、以下に分類される。

- 1) 4-META/MMA-TBB 系レジン粉末に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末を一定の割合で混合する方法。
- 2) Primer および Bonding 材に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末を一定の割合で混合する方法。
- 3) Bonding 材に種々なリン酸カルシウム塩粉末を一定の割合で混合する方法。
- 4) Primer に CaCl_2 や象牙質マトリックスタンパク (DMP1) 由来合成ペプチド (pA, pB)、Bonding 材にリン酸カルシウム塩粉末 (OHAp) を一定の割合で混合する方法。
- 5) 4) の Primer にコロイダルシリカを加えて粘性を上げ CaCl_2 の歯髄深部への拡散性を抑制し、徐放性を維持しながら露髄と周囲窩洞面に停滞し易くする方法。

試作モノマー液に4種類のリン酸カルシウム塩（ヒドロキシアパタイト/OHAp, ブルッシャイト/DCPD, ウイトロカイト/ β -TCP, オクタリン酸カルシウム/OCP）をそれぞれ個別に添加し、硬化物中の塩粒子の分散状態・Ca, P, Mgの分布状態ならびに3元素の溶出性試験をSEM, EPMA およびICP発光分析装置で行った。その結果、これらの元素は直接歯髄覆罩時、直接・間接的に象牙質形成促進に関わり、治癒の確実性を増し、初期修復遅延の改善に役立つ効果があるように思われた。さらに、OHAp, DCPD, β -TCP, OCPの添加効果はラットによる直覆実験で確認され、種類や含有量によって効果が異なることも分った。

象牙質マトリックスタンパク (DMP1) 由来合成ペプチド (pA, pB) は、Caと結合することによりOHAp結晶の形成が開始されることが知られており、骨や歯の再生への利用が期待されてきた。そこで、ラット露髄面に対する象牙質形成促進効果を確認するため、接着性レジンを手体として試作Primer1滴(30ml)に CaCl_2 (3.0mg)ならびに合成ペプチド(pA:1.2mg, pB:1.8mg)およびリン酸カルシウム塩(10wt% OHAp)を添加したもので直覆した場合の治癒態度を病理組織学的ならびに免疫組織化学的に検討した。その結果、 CaCl_2 含有Primer I, DMP1(pA, pB)含有Primer II, OHApを添加したBonding材からなる接着性レジンで強い硬組織誘導効果を認め、しっかりとした独特の三層構造をもつ新生象牙質の形成が観察できた(図1, 2)。

この三層構造はPrimer Iに増粘材(Nanofiller/Aerosil®380)を添加して CaCl_2 の拡散性

を減じ、徐放性を維持しながら歯髄との接触・停滞時間を長くすると、三層構造がより早く一体化し、安定した一層構造からなる象牙質橋を形成することが分かった (図3)。

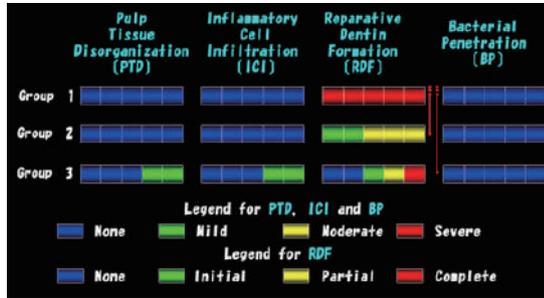


図1 ラット直覆14日の病理成績

* : $P < .05$, Kruskal-Wallis, Man-Whitney

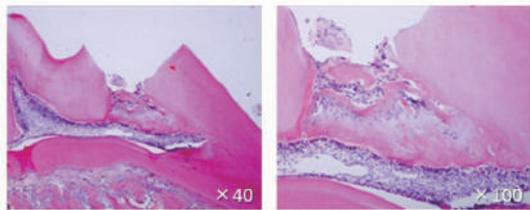


図2 Group 1の代表的組織像 (HE染色)

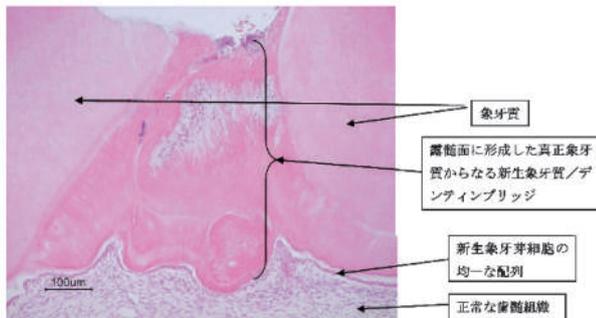


図3 直覆112日の組織像 (HE染色)

以上より、露髄窩洞のレジン単一一体化修復法として、露髄創面をAD Gel® (クラレ) で5分間処理→6%NaOCl と3% H_2O_2 で交互洗浄・エア乾燥→ $CaCl_2$ とAerosil®含有Primer Iで20秒間処理・エア乾燥→DMP1 (pA, pB) 含有Primer IIで20秒間処理・エア乾燥・光照射10秒間→OHAp含有Bonding材による覆罩・裏層・光照射10秒間→コンポジットレジン填塞・40秒間光照射という基本的術式を提案した (図4)。

予後成績を左右する諸因子の詳細は日本接着

歯学会編：接着歯学，8頁，図3-36を参照されたい。また、患者/歯髄の年齢によっても左右され、高齢になるにつれ歯髄の活性度や硬組織形成能も低下するので注意を要する (図5, 6)。

日常診療では、症例ごとに慎重な診査・診断、優秀な接着性レジンシステムと的確な修復技法の活用が、キーポイントになることを指摘したい。



図4 露髄窩洞の単一一体化修復法模式図

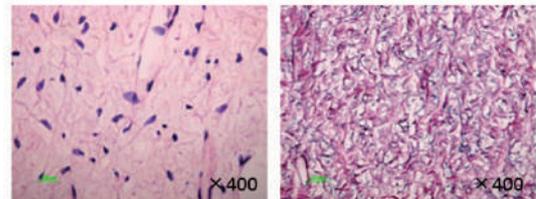


図5 若年者の歯髄細胞・細網繊維. 11歳女児，#24冠髄中央，左：HE染色，右：NF渡辺変法

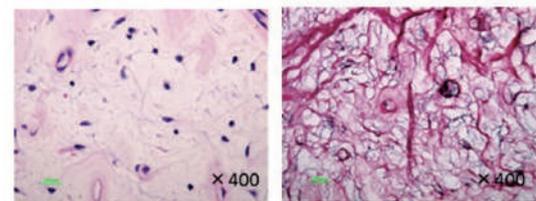


図6 高齢者の歯髄細胞・細網繊維. 66歳女性，#27冠髄中央，左：HE染色，右：NF渡辺変法

文献

- 1) 加藤喜郎，鈴木雅也，荻須崇仁，加藤千景，新海航一，山内淳一，朝倉哲郎：象牙質マトリックスタンパク1 (DMP1) 由来合成ペプチド (pA, pB) による露髄面の直接覆罩効果. 日歯保存誌50 (秋季特別号) ; 12, 2007.
- 2) Katoh Y, Suzuki M, Kato C, Shinkai K, Ogawa M, Yamauchi J: Observation of calcium phosphate powder mixed with an adhesive monomer experimentally developed of direct pulp capping and as a bonding agent. Dent Mater J 29; 15-24, 2010.

垂直性歯根破折歯の接着治療

眞坂歯科医院
眞坂信夫



1. 破折歯接着治療の始まり

診療所を開設して10年程した1980年代に入ってから自身が処置した修復歯のポストごと脱離を経験するようになった。補綴学的に継続歯の必要条件を満たしているメタルコアが10年程で脱離してくる症例を何例か経験するに及んで、改めて長期にわたって繰り返される咬合荷重による脱離作用力の大きさと、それに抗すべきセメント保持力の少なさを意識させられていた。

このため、1980年2月より始まった東京医科歯科大学医用機材研究所の増原英一先生の依頼による4-META/MMA-TBBレジンの臨床試験に対する期待はきわめて大きなものであった。メタルポストと歯根象牙質の接着による一体化でこの問題が解決できる可能性が大きいと考えたためである。

このような時期、1982年9月に私自身が装着した1のメタルポストクラウン（1969年11月装着：装着時の受診者年齢38歳）が12年後に垂直性歯根破折を起こして来院した。食事中にピシッと音がして歯がぐらつき始めたという電話連絡を受け、翌日診察した。診断はフェルールの無い歯根の垂直性新鮮破折であった。

垂直性歯根破折歯は抜歯以外に方法はないとされていたが、私が行っている接着性レジンの臨床試験にご協力いただければ、この接着による保存治療で抜歯を数年先に延ばせる可能性があることを説明した結果、治療の了解を得ることができた。

これは、少しでも抜歯を先に延ばすことで受診者に喜んでいただくことと、垂直に割れた歯根と脱離したメタルのポストクラウンを4-META/MMA-TBBレジンで接着した場合、この

ポストクラウンの維持は接着強さだけの維持になるため、その保存期間を診ることで象牙質と金属の接着維持力を臨床的に判定できると考えたためである。結果的には、この症例が破折歯接着治療の第1症例（図1）になった¹⁾。

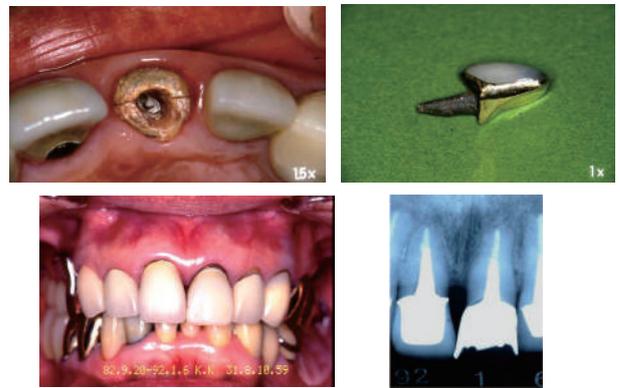


図1 1の治療歯は受療者が脳梗塞で逝去された2000年10月までの18年間、機能を維持することができた。

2. 破折歯接着治療の経過

垂直性歯根破折歯の接着治療は、4-META/MMA-TBBレジンによる接着支台築造の接着強度を確認することを目的として始めたものであったが、その臨床成績は予想以上に良好であった。このため、破折歯の接着治療が治療法として確立できると考えるようになり、臨床経過の記録と術式の改良を行うことになった。

このような経緯で始まった破折歯の接着治療であったが、症例を多く診るようになって明確になってきたことは、垂直性歯根破折歯の治療は歯種や破折形態で治療の難易度が異なること、また、破折後の放置期間で変わる歯槽骨破壊度の大きさが治療成績を左右することであった。

すなわち、①歯種（前歯・小臼歯・大臼歯）、

②破折形状（片側性・両側性・多側性）、③破折線の位置（歯頸部から1/2以内・歯頸部から根尖部まで）、④破折部形態（亀裂・未分離破折・分離破折）、⑤破折部の歯槽骨破壊度、によって治療の難易度と治療成績が定まるため、これらの項目に沿った診断と術式の選択が必要であった。

そこで、上記の項目を基準にした治療法を、①口腔内接着法、②口腔内接着法後のフラップ手術法、③口腔内接着法後の抜歯再植法（必要に応じて回転再植）、④口腔外接着再植法（多くは再生療法を併用）の4つの方法に分類した。

3. CBCT*の3次元診断で進んだ破折歯接着治療法

破折歯接着治療は破折線部歯槽骨破壊をどのような手法でどこまで再生治療できるかで術後成績に大きな差が出る。言い換えれば、歯槽骨破壊が少ない症例は治療が容易ということになる。このため、歯槽骨破壊を明確に分析する診断が決め手となるが、これを可能にしたのが2008年に導入したCBCTであった。当初はインプラント治療の診断用として使用していたが、現在は破折歯治療にも大きく貢献している。2次元のエックス線写真検査では診断できなかった歯槽骨の破壊形態を3次元のCBCTで明確に診断できるようになったためである（図2）。

*歯科用コーンビーム Computed Tomography

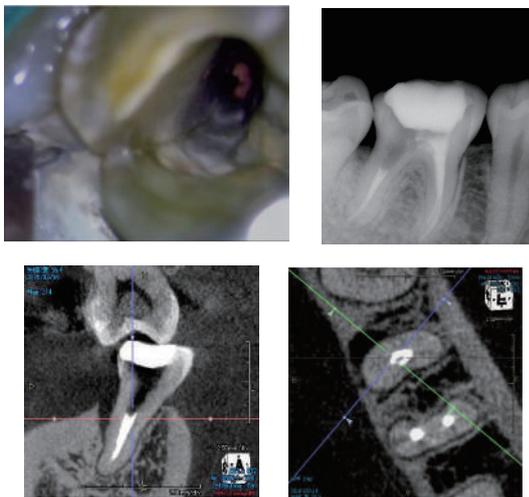


図2 CBCTで破折歯の診断精度が格段に向上した。

4. 破折歯接着治療の難易度を考慮したType別分類法

破折歯接着治療の難易度を明確に診断できるCBCTを活用するようになってから、これに基づいて治療術式の選択を容易にする施策として考案したのが破折形態と歯槽骨の破壊度を組み合わせ5つのタイプに整理した分類法である²⁾。

これは歯根の破折形態と周囲歯槽骨の破壊形態ならびに破壊量を基準にし、治療の難易度を考慮した分類となっている。タイプI型が容易で順に難しくなる。タイプIV型とV型は歯槽骨破壊が大きい症例となるため意図的再植法や、再生療法を併用するケースが多い。この分類法を適用するようになってからは治療成績が大きく上がった経緯がある。

5. まとめ

垂直性歯根破折歯の接着治療を始めてから35年が経過した。口腔内接着法から始まった治療法は複雑な破折形態や歯槽骨の破壊度に対処するため、フラップ手術法、意図的再植法、回転再植法、再生療法の導入へと進んできたが、要点は歯周組織破壊をしっかりと診断し、術者の技量を超えた破壊の大きい症例を治療対象にしないことである。換言すれば、今後増加の一途をたどるであろう歯根破折歯を抜歯することなく保存するためには、自覚症状が少ないために放置されやすい破折歯を、治療が容易な歯周組織破壊が少ない早期の段階で治療することである。

エックス線検査でメタルポストに問題がある歯を把握し、この不安のある歯のポケット診査を定期的に行うことにより、破折初期段階を診査・診断することで早期治療が可能になる。

参考文献

- 1) 眞坂信夫: 接着支台築造法—歯根破折の予防と破折歯根の保存—. 歯界展望 66; 101-112, 1985.
- 2) 眞坂信夫他: i-TFC 根築1回法による歯根破折の診断と治療. 医歯薬出版: 東京, 2016.

歯質接着試験法の国際標準化について

鶴見大学歯学部保存修復学講座

桃井保子



1. せん断接着試験 (ISO : 国際規格) と引張接着試験 (TS : 技術仕様)

国際標準化機構は、1994年に初めて歯質接着試験法を TR (Technical Report: 技術報告) としてまとめた。その後、TR は更新を重ね、TS (Technical Specification : 技術仕様) に格上げされ、現在 TS 11405 として発行されている。この過程において、TS からせん断接着試験のみを抜き出し、ISO 29022 に格上げ、現在に至っている。

- ISO 29022 : Dentistry -Adhesion- Notched-edge shear bond strength test
- TS 11405: Dentistry -Testing of adhesion to Tooth structure

2. ISO 29022 : せん断接着強さ試験法

先端ノッチ付きせん断接着強さ試験治具を用いる方法である。コンポジットレジンを充填用モールド (ウルトラデント社製、図 1-A) と同等の装置を使用する。接着面に平行にせん断荷重が加わるように治具 (図 1-B) を配置し、かつ、被着体に曲げ力が加わらないよう、荷重を接着面の極近傍だけに負荷することとされている。

3. TS 11405 : 引張接着強さ試験法

接着面に垂直 (90 度) に引張荷重が加わるよう、クランプ治具と万能試験機のクロスヘッドとは、自由に回転する線状のもの (チェーンまたはユニバーサルジョイント) で連結するよう求められている。次の 4 試験法が記載されている。

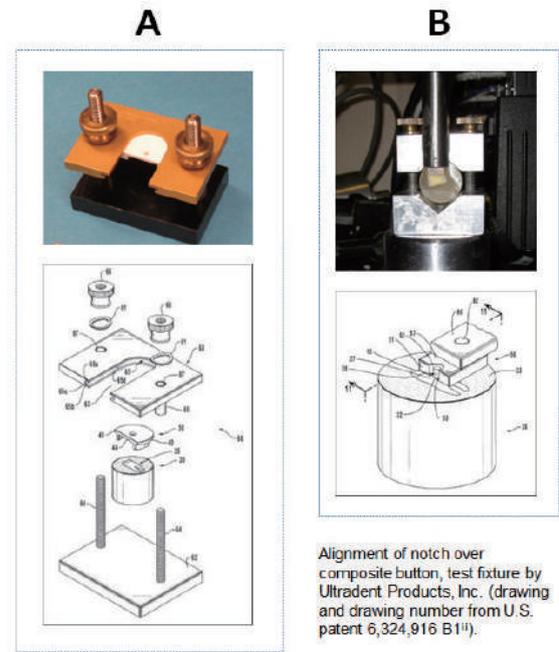


図 1 ISO 29022 : せん断接着強さ試験法

1) Kemper and Killian 試験法¹⁾

万能試験機 (図 2-A) に、歯を埋入したモールドとコンポジットレジンを埋入したモールド (図 2-B) をセットし、接着面に垂直方向に引張荷重が生じるよう装置が工夫されている。光重合・硬化型の材料には透明のモールドが使用できる。

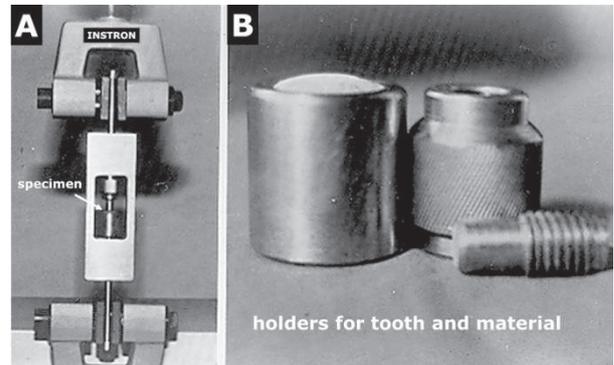


図 2 Kemper and Killian 試験法

2) Bencor 試験法²⁾

治具は Bencor Multi-t-testing device (図 3) として市販されている。原理は Kemper and Killian 試験と同様であるが、接着面へ垂直方向に引張応力が生じるようより厳密に治具が設計されている。

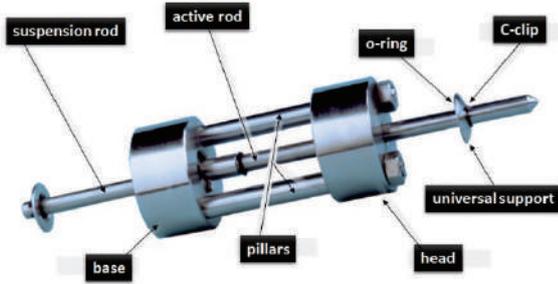


図 3 Bencor 試験法 (<http://www.bencormulti-t.com/> / アクセス日: 2017 年 12 月 23 日)

3) Dumb-bell 試験法

Nakabayashi³⁾ は、ダンベル型の試片 (図 4) は接着面に均一な応力が集中する点で、本法は信頼性の高い引張接着試験であると述べている。

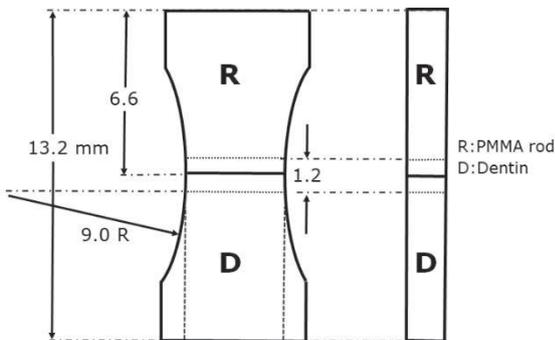


図 4 Dumb-bell 試験法

4) Micro tensile test (Sano, 1994)

第 2 章を参照。

5) Fracture toughness test

Ruse⁴⁾ が推奨する本法は、引張やせん断試験法と異なり、接着界面の破壊靱性値を求める方法である。

4. 現時点での課題と展望

歯科材料の歯質に対する接着強さの評価は、国際標準化された試験法によることが理想である。現在、せん断接着試験法は ISO 規格となっているが、これには接着面積の規定の点で修正が必要である。この規格の接着手順においては、歯質と接着させる面積が制御されていない。日本は、「接着面積を正確に制御する手順に修正すること、面積制御方法の一つとして“孔開き片面粘着テープの使用”を推奨すること」を実験データを付して提案している。しかし、多くの国のメンバーが、試験方法が“簡単で使い易い”ことを優先しているため、日本の主張は受け入れられていない。

一方、引張接着試験法は ISO 規格よりコンセンサスレベルの低い TS 状態にある。TS は、最終的には ISO に移行することを目指すのが、目下のところ ISO として合意するのは難しいテーマを対象としている。すなわち、現時点では引張接着試験法を ISO とするのは困難であるというのが各国の見方である。

歯科接着をリードする我が国は、これらの状況を打破し、歯質接着試験の国際標準化の取り組みを牽引すべき立場にあるといえよう。

文 献

- 1) Øilo G, Austerheim E: Acta Odontol Scand 51: 263-269, 1993.
- 2) Driessen CH, Coetzee WJC: Transactions for the Second International Congress on Dental Materials. p274: Abstract P-136, 1993.
- 3) Nakabayashi N, Watanabe A, Arao T: J Dent 26: 379-385, 1998.
- 4) Ruse ND, Troczynski T, MacEntee MI, Feduik D: J Biomed Mat Res 31: 456-463, 1996.

The Microtensile Bond Test

北海道大学大学院歯学研究院歯科保存学教室
佐野英彦



Microtensile Bond Test は、開発者の当初の意図を超え、世界で広く用いられる試験方法となった。2017年11月時点でこの試験法を検索すると、PubMed では 1,424 編の論文がヒットされ、Microtensile Bond Test の最初の英文論文¹⁾の被引用数は 705 を示している。このことは、90年代から続いている「象牙質接着材の開発やその評価に大いに役立った試験方法であった」、といえるかもしれない。本来、筆者としては Nanoleakage²⁾のほうが臨床的な重要性が高いと考えているが、被引用数が少ないという現実を見ると、その重要性を世界で認識していただくための情報発信が少なかったとも考えられる。

0. The Microtensile Bond Test 以前:浮かび上がる疑問点

1980 年台後半からのプライマーの導入や光重合方式の採用などにより、象牙質接着材の性能は格段に向上した。これに伴い、臨床的不快症状の発現の頻度も減少した。実験室における接着強さの値も、新たな製品が開発されるにつれ、当然のことながら高くなっていった。しかし、それに伴って接着強さが 10 MPa 以下の値で象牙質凝集破壊を観察することが多くなり³⁾、当時その原因は不明であった。

また、当時の接着試験は直径 3~4 mm の被着面を用いていたため、う蝕に影響された象牙質やクサビ状欠損の象牙質に対してどのような接着強さが発揮されているかは大きな興味深い疑問点であった。

1. The Microtensile Bond Test の開発:しばらくの封印

1992 年から 1993 年にかけて 10 か月間、

Augusta Georgia の Pashley 教授のラボで研究する機会をいただいた。その時、サバティカルで渡米していたジュネーブ大学の Bernard Ciucchi とチームを組むことができ、数々の共同研究が行われた。また、日々の仕事の終了後、彼と食事をした際に、研究や人生のことを語り合うことが多かった(図 1, 2)。

1992年の年の瀬は、Ciucchiとともに健全象牙質や脱灰象牙質の物性あるいはマクロ的なハイブリッド層の強度などの測定で忙しく過ごしていた。いつものように、近くの Hooters で食事中に、健全象牙質を測定している方法を流用して、接着試験に用いてみてはどうかというアイデアが出てきた。次の日から、この方法を用いて、様々な接着試験を二人で行ってみた。面白いことに、非常に可能性のある試験法だということがわかった。ある程度データが揃ったところで、Pashley 教授に相談した。すると、その日の教授は、ただただ無口となるばかりであった。つまり、この試験法は通常の試験方法と比べてデータが大きく出してしまう。この説明ができない。そのため、新たな試験方法の検討はしばらく封印することになった。

2. The Microtensile Bond Test の応用

1993年の7月、私が日本へ帰る直前に、被着面積と接着強さの関係についての回帰曲線がわかり、力学的な説明も可能であると Pashley 教授に説明した。ここで一気に、この試験方法の応用への機運が高まった。私が帰国した直後、現 UBC 教授の Rick Carvalho がブラジルからサバティカルで Pashley ラボに参加し、RM-GIC を用いて Microtensile Bond Test の検証を行った。その結果、この試験方法の有用性が確認され、多

数の研究が続々と発表されるようになった。また、Carvalho による non-trimming technique を皮切りに、様々なモディフィケーションが加えられ現在に至っている⁴⁾。



図 1 Microtensile Bond Test で用いられている Ciucchi のジグ



図 2 Ciucchi のジグの考案者，Bernard Ciucchi (ver. 2017)

3. The Microtensile Bond Test 開発者の当初の意図と現実

最初の文献¹⁾にあるように、Microtensile Bond Test は、「う蝕に影響された象牙質やクサビ状欠損の象牙質に対してどのような接着強さが発揮されているか、窩洞内の各部位での接着はどのようなものか、あるいは in vivo における長期的な接着強さはどのように変化していくか」を調べることが、主たる目的だった。しかし、この試験方法は接着材の性能比較試験に応用できることや、多数の歯を必要としないこと、また用いる実験機器は安

価であるため、多くの研究者が Microtensile Bond Test を採用するようになった。このように、象牙質を対象とした場合、Microtensile Bond Test は今でも有用性が高い。ところが、脆い性質を持つエナメル質を対象とした場合、その接着強さの識別性は低い。ここに、この試験法の抱える問題点の一つがある。

4. The Microtensile Bond Test の今後

この試験方法が開発されて、ほぼ4半世紀。いつまでも同じ試験方法を用いて良いのであろうか。新たな、考えに基づく評価方法はどこにあるのか。若い世代による、様々な接着歯学にかかわるイノベーションを期待したい。

文 献

- 1) Sano H, Shono T, Sonoda H, Takatsu T, et al.: Relationship between surface area for adhesion and tensile bond strength-evaluation of a micro-tensile bond test. Dent Mater 10; 236-240, 1994.
- 2) Sano H, Takatsu T, Ciucchi B, Horner JA, et al.: Nanoleakage: leakage within the hybrid layer. Oper Dent 20; 18-25, 1995.
- 3) Perinka L, Sano H, Hosoda H: Dentin thickness, hardness, and Ca-concentration vs bond strength of dentin adhesives. Dent Mater 8; 229-233, 1992.
- 4) Armstrong S, Breschi L, et al.: Academy of Dental Materials guidance on in vitro testing of dental composite bonding effectiveness to dentin/enamel using micro-tensile bond strength (μ TBS) approach. Dent Mater 33; 133-143, 2017.

接着耐久性試験について

日本大学歯学部保存学教室修復学講座
宮崎真至



1. 耐久性試験の必要性

歯質、金属あるいはセラミックスを被着体として口腔内で接着性を獲得することは、これら歯冠修復物において予知性の高い予後を得るためにも重要となる。接着耐久性の評価にあたっては、各接着システムの特長あるいは被着体の種類も考慮する必要がある。接着機構の違いは、接着界面における劣化の進行あるいは欠陥部位に影響を及ぼすことになり、耐久性試験の結果の解釈も異なるものとなる。

2. 長期水中浸漬試験

水中浸漬によって接着耐久性を評価する方法で、その多くは37℃に設定された水中に浸漬するもので、期間は数か月から長いものでは4～5年に及ぶ場合もある。国際規格であるISO/TR 11405:2015では、37℃水中に6か月間浸漬し、7日に一度水を交換するよう規定されている。

水が接着界面を破壊する機序に関しては、接着界面への水の侵入経路を考慮する必要がある。すなわち、界面に沿った水の侵入とともに、被着体および接着材への水の浸透・拡散であり、したがって試験片の形状、接着面積あるいは接着材層の厚さなども耐久性に影響を及ぼす因子となる。

浸漬期間中に細菌増殖が生じるとpHがすみやかに低下するため、防腐剤であるアジ化ナトリウムなどが添加される。また、保存には蒸留水が一般的に用いられるが、イオン交換水を用いるべきとする意見もある¹⁾。

3. 温熱負荷（サーマルサイクリング）試験

温度変化を試片に加えることで、試片における接着耐久性を評価するものである。ISO/TR 11405:2015では、水温の設定を5℃と55℃とし、

浸漬時間および回数に関しても規定がされている。温熱負荷は、接着界面への水の影響を促進するとともに、接着界面を構成する各部材に温熱ストレスを負荷することによって耐久性を評価するものである（図1）。温熱負荷回数と口腔内における経年数とに関する関連性には諸説あるものの、耐久性試験としては前述の水中浸漬試験とともに一般的に行われている。



図1 サーマルサイクリング試験機。サーマルサイクル回数、給排水、温度調節なども自動で行える。

温度変化を試片に加える試験であり、そのために試験片サイズは温熱刺激の程度に影響を及ぼすものとなる。また、異なる温度槽における浸漬時間も影響因子となる。この温熱負荷試験に、咬合圧を想定した荷重負荷を負荷した複合ストレス試験も行われている。

4. 繰り返し荷重試験

歯質あるいは歯冠修復物との接着が静的に破壊しない応力状態であったとしても、繰り返し負荷される荷重によって接着強度が低下して破壊に至る現象、すなわち接着疲労特性を評価するために行われる試験である。試片に繰り返し応力を負荷して、接着界面が破壊するまでの繰り返し数

を対数目盛でプロットすることでどの程度の回数あるいは応力で破壊するかを示す S-N 曲線が得られるとともに疲労限度が求められている²⁾。

接着疲労耐久性試験は、試験片に一定の繰り返し荷重を負荷することによってその接着性がどの程度低下するかを評価することで行われる(図2)。荷重サイクルの波形としては一般的に正弦波が用いられるが、三角波、台形波あるいは矩形波なども必要に応じて用いられる。また、負荷される応力レベルは疲労寿命に影響を及ぼす因子のひとつであるが、通常は大きなばらつきを示すことから、このばらつきを評価したうえで決定される。さらに、耐久限度付近の応力レベルでは時間的かつ経済的制約があるところから十分な数の試験データの取得が困難なため、できるだけ試片数を少なくすることで解析することが望まれる。そこで、耐久限度を決定する統計的手法としてプロビット法あるいはステアケース法等が用いられ、接着疲労強さの測定が行われている³⁾。さらに、試験片をより過酷な条件下に晒すことで、短時間で疲労寿命を予測する加速劣化試験も行われている⁴⁾。

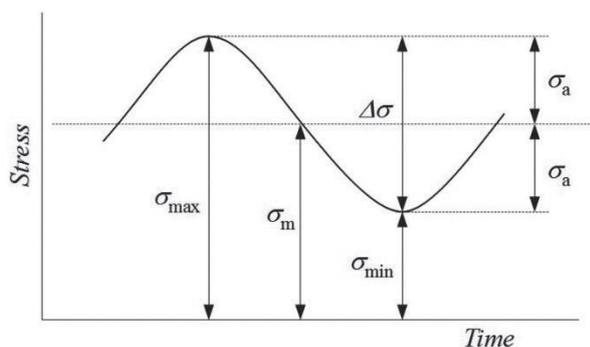


図2 繰り返し応力波形の一例

σ_{\max} : 最大応力, σ_{\min} : 最小応力, $\Delta\sigma$: 応力範囲 ($=\sigma_{\max}-\sigma_{\min}$), σ_a : 応力振幅 ($=\Delta\sigma/2$), σ_m : 平均応力 ($=(\sigma_{\max}+\sigma_{\min})/2$), R : 応力比 ($=\sigma_{\max}/\sigma_{\min}$)

5. 臨床研究

口腔内における歯冠修復物の長期耐久性を求めるために、歯科医学的な見地からヒトを対象と

して臨床研究が行われている。その研究プロトコールは、十分な科学的根拠に基づくとともに倫理性に関してもしかるべき機関によって承認を受けている必要がある。すなわち、臨床研究の重要性を踏まえつつ、人間の尊厳、人権の尊重および科学的観点からの理解を深めたうえで臨床研究を実施すべきである。通常、臨床試験はこのようなハードルがあるとともに、比較的長期にわたるものであり、費用的にも大きなものとなる。しかし、接着耐久性の最終的な評価は、この臨床評価が担うべきものとも考えられている⁵⁾。

文献

- 1) Burrow MF, Satoh M, Tagami J: Dentin bond durability after three years using a dentin bonding agent with and without priming. *Dent Mater* 12; 302-307, 1996.
- 2) Padipatvuthikul P, Mair LH: Comparison of shear bond strength, fatigue limit and fatigue life in resin-bonded metal to enamel bonds. *Dent Mater* 24; 674-680, 2008.
- 3) Takamizawa T, Scheidel DD, Barkmeier WW, Erickson RL, Tsujimoto A, Latta MA, Miyazaki M: Influence of frequency on shear fatigue strength of resin composite to enamel bonds using self-etch adhesives. *J Mech Behav Biomed Mater* 62; 291-298, 2016.
- 4) Lin J, Shinya A, Gomi H, Matinlinna JP, Shinya A: In vitro evaluation of the bonding durability of self-adhesive resin cement to titanium using highly accelerated life test. *Dent Mater J* 30; 837-844, 2011.
- 5) Peumans M, De Munck J, Mine A, Van Meerbeek B: Clinical effectiveness of contemporary adhesives for the restoration of non-carious cervical lesions. A systematic review. *Dent Mater* 30; 1089-1103, 2014.

著者略歴

(五十音順)

秋積宏伸

1995年 株式会社トクヤマ入社
1995年 株式会社トクヤマセメント製造部技術課
2002年 株式会社トクヤマデンタル (出向)
つくば研究所

熱田 充

1961年 東京医科歯科大学歯学部入学
1971年 同大学院修了
同大助手 (医材研, 第二補綴)
1972年 北海道大学歯学部講師
1974年 同大助教授
1982年 長崎大学歯学部教授
2007年 同大定年退職

有田明史

1995年 株式会社ジーシー 研究所入社
2004年 研究所高分子担当 主任研究員
2004～2005年 KU Leuven BIOMAT に在籍
2015年 研究所接着修復材料開発 主席研究員

石野博重

1973年 岡山県倉敷市に生まれる
2001年 東京大学大学院工学系研究科博士課程
修了 (工学博士)
2001年 株式会社クラレ入社
2017年 クラレノリタケデンタル株式会社
技術本部新潟開発部長

井上 清

1959年 大阪大学歯学部卒業
1972年 大阪大学助教授 (歯学部)
1981年 岡山大学教授 (歯学部)
2000年 岡山大学定年退職, 名誉教授

今里 聡

1986年 大阪大学歯学部卒業
1991年 大阪大学歯学部歯科保存学講座助手
1999年 大阪大学歯学部歯科保存学講座助教授
2011年 大阪大学大学院歯学研究科歯科理工学
教室教授

大野弘機

1977年 歯学博士 (東京医科歯科大学)
2003年 北海道医療大学 歯学部長
2006年 工学博士 (横浜国立大学)
2010年 北海道医療大学 副学長

岡田浩一

1961年 岡山県津山市に生まれる
1985年 大阪大学大学院理学研究科有機化学専攻
修了 (修士課程)
1985年 株式会社クラレ入社 (メディカル事業部)
2012年 クラレノリタケデンタル株式会社
社長補佐

小栗 真

1992年 株式会社徳山曹達 (現 株式会社トクヤマ) 入社 つくば研究所
2001年 株式会社トクヤマデンタル (出向)
つくば研究所
2009年 株式会社トクヤマデンタル (出向)
事業推進部

小村育男

1949年 島根県出雲市に生まれる
1973年 大阪大学理学部高分子学科卒業
1975年 同上大学院修士課程修了,
株式会社クラレ 入社
株式会社クラレ 退職

柏田聰明

1969年 東京医科歯科大学歯学部卒業
1976年 東北大学歯学部講師
1978年 東京都新宿区にて 恵愛歯科 開業
2000～2017年 東京医科歯科大学歯学部臨床教授

加藤喜郎

1970年 日本歯科大学大学院歯学研究科臨床系
修了 (歯学博士)
1977年 日本歯科大学新潟歯学部歯科保存学教室
第2講座教授
2013年 日本歯科大学大学院新潟生命歯学研究科
科長併任
2011年 日本歯科大学名誉教授

門磨義則

1975年 東京医科歯科大学医用器材研究所助手
1981年 東京医科歯科大学医用器材研究所助教授
1999年 東京医科歯科大学学生体材料工学研究所
助教授
2013年 東京医科歯科大学学生体材料工学研究所
定年退職

木村幹雄		高橋英登	
1993年	株式会社徳山曹達（現 株式会社トクヤマ）入社 つくば研究所	1977年	日本歯科大学歯学部卒業
2001年	株式会社トクヤマデンタル（出向） つくば研究所	1987年	日本歯科大学歯学部歯科補綴学教室第2講座講師
2009年	株式会社トクヤマデンタル（出向） 事業推進部	2010年	日本接着歯学会副会長
2018年	株式会社トクヤマデンタル（出向） 海外営業部	2011年	日本歯科大学生命歯学部客員教授
佐野英彦		田上順次	
1983年	東京医科歯科大学歯学部卒業	1984年	東京医科歯科大学大学院歯学研究科博士課程修了（歯学博士）
1987年	東京医科歯科大学歯学部歯学研究科修了	1987～1988年	米国ジョージア医科大学留学
1995年	東京医科歯科大学講師	1995～2000年	東京医科歯科大学歯学部歯科保存学第一講座教授
1997年	北海道大学教授	2000年	東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科う蝕制御学分野教授
篠田洋紀		田中宏治	
1979年	東京都に生まれる	2005年	株式会社ジーシー入社 研究所配属 ガラスアイオノマーセメントの開発に従事
2003年	上智大学大学院理工学研究科修了（修士課程）		
2003年	株式会社クラレ 入社	田中卓男	
2017年	クラレノリタケデンタル株式会社 品質保証室薬事課長	1973年	北海道大学歯学部卒業
清水博史		1982年	長崎大学歯学部歯科補綴学第一講座助教授
1983年	長崎大学歯学部助手	1996年	鹿児島大学歯学部歯科補綴学第一講座教授
1999年	テキサス A&M 大学バイラー歯学部 客員研究員	2013年	鹿児島大学定年退職，名誉教授
2003年	福岡歯科大学助教授	土川益司	
2014年	九州歯科大学教授	1991年	滋賀県歯科技工士専門学校卒業
信野和也		1991年	サンメディカル株式会社入社
1995年	京都工芸繊維大学繊維学部高分子学科卒業	中塚稔之	
1997年	京都工芸繊維大学院高分子学専攻博士前期課程修了	1985年	関西大学工学部応用化学科卒業
1997年	株式会社 松風 入社	1987年	関西大学大学院工学研究科博士前期課程修了
新谷明喜		1987年	株式会社松風 入社
1971年	日本歯科大学卒業	2013年	株式会社松風 研究開発部 部長
2001年	日本歯科大学生命歯学部歯科補綴学第2講座教授	中林宣男	
2014年	日本歯科大学名誉教授	1959年	東京工業大学卒業
鈴木一臣		1964年	同大学院博士課程修了（工学博士）
1968年	東海大学工学部応用理学科卒業	1981年	東京医科歯科大学医用器材研究所機能性高分子部門教授
1971年	日本大学松戸歯学部助手	1986年	同有機材料部門教授
1982年	岡山大学歯学部助教授	2001年	東京医科歯科大学名誉教授，同年に紫綬褒章（バイオマテリアル・機能性分子化学）受章
1997年	岡山大学歯学部教授	2011年	瑞宝中綬章受章
2011年	岡山大学名誉教授	中村光夫	
		1978年	東京歯科大学卒業
		1986年	東京医科歯科大学大学院修了
		1992年	千葉県市川市開業（中村歯科医院）

抜井康浩		三浦不二夫	
1990年	九州大学大学院修士課程修了	1925年	東京都に生まれる
	同年 三井東圧化学株式会社（現 三井化学株式会社）入社	1947年	東京医学歯学専門学校卒業
2006年	サンメディカル株式会社へ出向	1962年	東京医科歯科大学歯学部教授
	研究部（現 研究開発部）配属	1991年	東京医科歯科大学名誉教授
2013年	サンメディカル株式会社 学術部	宮崎真至	
橋本正則		1987年	日本大学歯学部卒業
2001年	北海道大学大学院歯学研究科修了	1991年	日本大学大学院修了，歯学博士
2001年	岩手医科大学歯学部歯科保存学第一講座助手	2005年	日本大学歯学部保存学教室修復学講座教授
2008年	北海道医療大学歯学部生体材料工学分野講師	2014年	日本大学歯学部付属歯科病院病院長
2013年	大阪大学大学院歯学研究科歯科理工学教室准教授	桃井保子	
2017年	大阪歯科大学中央歯学研究所教授	1976年	鶴見大学歯学部卒業
		1976年	鶴見大学歯学部第一歯科保存学教室助手
		1983年	鶴見大学歯学部第一歯科保存学教室講師
		2003年	鶴見大学歯学部保存修復学講座教授
日野浦 光		安田 登	
1983年	日本大学大学院歯学研究科修了	1975年	歯学博士（東京医科歯科大学）
1984～1986年	米国インディアナ州立大学歯学部客員研究員	1987～2007年	第一生命保険日比谷診療所歯科医長
1994年	日野浦歯科医院開業	1999～2006年	東京医科歯科大学歯学部臨床教授
2010年	日本大学客員教授	2012年	歯科医院 キャビネ・ダンテール御茶ノ水院長
平野恭佑		山内淳一	
2001年	株式会社ジーシー 入社	1969年	株式会社クラレ 入社
2010～2015年	GC America Inc. へ駐在	1974年	東京医科歯科大学・医用器材研究所留学
2015年	帰任し，株式会社ジーシー 研究所にて歯冠修復・補綴材料開発 主任研究員	1987年	東京医科歯科大学大学院修了（歯学博士）
		2007年	クラレメディカル株式会社 退職
福島俊士		山下 敦	
1968年	東京医科歯科大学歯学部卒業	1958年	大阪歯科大学卒業
1977年	鶴見大学歯学部歯科補綴学第二講座助教授	1971年	大阪歯科大学助教授
1993年	鶴見大学歯学部歯科補綴学第二講座教授	1981年	岡山大学教授
2011年	鶴見大学定年退職，名誉教授	1999年	岡山大学定年退職，名誉教授
福留啓志		吉田靖弘	
2010年	株式会社トクヤマ入社	1990年	広島大学歯学部卒業
2010年	株式会社トクヤマデンタル（出向）つくば研究所	1996年	ルーベンカソリック大学（ベルギー王国）留学
		2002年	岡山大学大学院医歯学総合研究科助教授
細田裕康		2014年	北海道大学大学院歯学研究科（現大学院歯学研究院）教授
1953年	東京医科歯科大学歯学部卒業	吉山昌宏	
1967年	新潟大学歯学部歯科保存学教授	1957年	神戸市生まれ
1982年	東京医科歯科大学歯科保存学教授	1983年	徳島大学歯学部卒業
1993年	東京医科歯科大学名誉教授，新潟大学名誉教授	1987年	徳島大学大学院歯学研究科修了
		2000年	岡山大学歯学部教授
眞坂信夫			
1970年	東京歯科大学大学院修了（歯学博士）		
2005年	日本接着歯学会 学会功労賞		
2006年	日本接着歯学会 名誉会員		
2014年	日本接着歯学会 学術功労賞		

一般社団法人日本接着歯学会
学会設立 35 周年記念誌編纂委員会

委員長

矢谷 博文

大阪大学大学院歯学研究科 クラウンブリッジ補綴学分野

委員

今里 聡

大阪大学大学院歯学研究科
歯科理工学教室

宇野 滋

虎の門病院歯科

大槻 昌幸

東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科
う蝕制御学分野

清村 正弥

熊本市開業

清水 博史

九州歯科大学
生体材料学分野

新谷 明一

日本歯科大学生命歯学部
歯科補綴学第 2 講座

高見澤 俊樹

日本大学歯学部
保存学教室修復学講座

二階堂 徹

東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科
う蝕制御学分野

松本 真理子

北海道大学大学院歯学研究院
歯科保存学教室

峯 篤史

大阪大学大学院歯学研究科
クラウンブリッジ補綴学分野

(五十音順)

一般社団法人日本接着歯学会 学会設立 35 周年記念誌

発行：一般社団法人日本接着歯学会

〒170-0003 東京都豊島区駒込 1-43-9 (一財) 口腔保健協会内

TEL. 03-3947-8891 FAX. 03-3947-8341

印刷・製本：株式会社福田印刷

発行日：2018 年 3 月 15 日
