保存修復領域における象牙質接着の現状

内海 誠司*

Current State of Dentin Bonding in Composite Resin Restorations

Seishi Utsumi*

Dentin bonding is the most important procedure in modern composite resin restorative technology. Recently various so-called "the third generation dentin bonding systems" have been developed. Most of these systems are consisted of a dentin conditioner, a dentin primer, and subsequent application of an adhesive resin bonding agent, and they can improve the adhesion and adaptability between the dentin surface and the composite resin restoration. However, there are many application steps in these bonding systems.

The tensile bond strengths between a composite resin and the human dentin surface promoted by seven commercial bonding systems were measured. The recently bonding systems promoted the adhesion superior to the second generation dentin bonding system.

はじめに

コンポジットレジン¹⁾は1960年代に臨床導入され、前歯部のみならず根面う蝕や臼歯部においても使用できることから、臨床で用いる機会が急激に増え、保存領域の中でコンポジットレジン修復の占める割合が増大した。これは高分子化学の発展に伴ってコンポジットレジン自体の物性が著しく向上したことや、さらには歯質接着性が改善されてきたことによるところが大きいと考えられる。とくに、ここ2、3年の象牙質接着材の開発には目を見張るばかりで、多種多様のシステム製品が発売され、その接着操作も製品によりそれぞれ異なる。そのため象牙質接着について簡単にまとめることは難しい。本稿では象牙質接着の現状について述べるとともに、最近の象牙質接着システムの接着性能について報告する。

歯質接着の歴史

レジンの接着の歴史は、1955年に85%リン酸水溶液でエナメル質にエッチングを行いアクリルレジン²⁾を塗布した Buonocore の報告¹⁾に遡る。エナメルエッチング法とエナメルボンドレジン³⁾を組み合わせることによりエナメル質に対する接着力を効果的に向上させることができた。現在、リン酸溶液の濃度は30~40%、レジンモノマーも Bis-GMA などの多官能モノマーが使用されるようになってはいるが、最近までその考えは継承されている。

エナメルエッチング-エナメルボンドレジンによる接着のメカニズムは、機械的嵌合力に依存したもので、エナメル質だけを対象に考えられた方法であった。象牙質に対するリン酸処理の必要性を提唱したのは総山らで、リン酸エッチングとボンディング材を応用し象牙質に対する接着力が向上することを報告している²⁾。1978年にクリアフィルボンドシステム-F がクラレ社より発売されるとともに、トー

*岡山大学歯学部歯科保存学第1講座

タルエッチング（エナメル質と象牙質の全処理）やデンチンボンディング材の応用は急激に普及し、う蝕検知液を応用したいわゆる無痛修復も確立されてきた。

この時点の象牙質接着処理はあくまでもエナメル質酸処理と同様に機械的嵌合力の向上を目指したもので、象牙細管内にレジントックが形成されることにより接着力が向上すると考えられた。確かにこの

第1世代 (1950年代～1960年代)

Servitron Cavity Seal	(De Tray, Amalgamated Dental)
Palakav	(Kulzer)
Cosmic Bond	(Amalgamated Dental)
Cervident	(S.S. White)

第2世代 (1970年代～1980年代前半)

— リン酸系ボンディング材の応用 —

Clearfil Bonding Agent	(Kuraray)
Scotchbond	(3M)
Miradapt D-21 Dentin Bonding Agent	(J & J, Sankin)
Clearfil New Bond, Clearfil Photo Bond	(Kuraray)
Prisma Universal Bond	(L. D. Caulk/Dentsply)
Dentin-Adhesit	(Vivadent)

第3世代 (1980年代後半～1990年代前半)

— プライマーの応用 —

GLUMA	(Bayer)
Tenure	(Den-Mat)
Scotchbond 2	(3M)
Super Bond D-Liner	(San Medical)
Mirage Bond	(Myrons International)
XR-Primer XR-Bond	(Kerr)
Tokuso Light Bond	(Tokuyama Soda)
Scotchbond Multi-Purpose	(3M)
Clearfil Liner Bond	(Kuraray)
Restbond 3	(Lee)
Imperva Bond	(Shofu)
Prisma Universal Bond 3	(L. D. Caulk/Dentsply)
All Bond 2	(Bisco)

第4世代 (1990年代前半～)

— 操作ステップの簡略, 単純化 —

Clearfil Liner Bond II	(Kuraray)
------------------------	-----------

表1 象牙質接着システムの世代別分類

福島ら：保存修復領域における接着技法の臨床導入の現状とその評価。
A D, Vol. 10, No. 4, 275, 1992 より引用（一部改編）する。

ような機械的嵌合は接着力向上に役立つと考えられるが、それだけでは不十分である。クリアフィルボンドシステムFは、多官能モノマーのほかに接着性モノマーのフェニールPが添加され、樹脂含浸層が形成されることが分かった。このシステム製品が象牙質接着（デンチンボンディング）の第2世代の先駆けとなった。表1に象牙質接着材の世代別分類を示す。

接着性モノマー

『接着性モノマー』とは、同一分子内に疎水性基と親水性基が存在し、レジンと歯質の両方に結合しやすく、接着性向上に有効なモノマーで、接着促進モノマーあるいは機能性モノマーとも呼ばれている。

コンポジットレジンそのものは、稠度が高いため歯質に結合することは難しい。そのために当初はコンポジットレジンからフィラーを取り除いたレジンを歯質との接着材すなわちボンディング材として応用し、『ぬれ性』を改善する努力がなされた。多官能性ジメタクリレートを主成分としたボンディング材の応用によって、ぬれ性はボンディング材を使用しなかった場合に比べ改善したが、歯質に対する結合性が低いことが指摘されていた。そのために疎水性であるレジンと親水性である歯質（特に象牙質）の両方に接着性をもつモノマーの添加が考えられた。その世界最初のモノマーとして開発されたのがクラレ社のフェニールP³⁾であった。さらに改良が加えられたMDP(クリアフィルニューボンド、フォトボンドに添加)、3M社においてはグリセロリン酸エステル（スコッチボンドに添加）などのリン酸エステル系モノマーが登場した。いずれもコンポジットレジン直接修復システム製品中のボンディング材の中

に添加されていた。

リン酸エステル系以外の接着性モノマーとしてはカルボン酸系モノマーの4-METAがあり、このモノマーはサンメディカル社が1982年に発売したオルソマイトスーパーボンドに添加され、主に矯正用ブラケットのDBS（直接接着法）に応用され、さらにスーパーボンドC&Bへと改良された。しかしながらコンポジットレジン直接修復用接着材として応用できるようになったのは1990年のスーパーボンドDライナーの発売を待たねばならなかった。これは、4-METAの機能を最も有効に発現するための触媒方式はTBB（トリn-ブチルボラン）であることと、添加できるベースレジンが1官能性のMMA（メチルメタクリレート）に限られるという必要不可欠な条件があったためと推察される。

樹脂含浸層（hybrid layer）

象牙質の組成は、エナメル質と比較して有機質成分を多く含んでいる。有機質はコラーゲンなどのタンパク質で、その組成比率は18%近くになる（表2）。そのため象牙質接着では無機質だけでなくコラーゲンに対する接着を考えなければならないわけである。象牙質接着においても、エナメル質接着と同様に機械的嵌合による接着効果が大いと考えられてきたが、最近では化学的結合や樹脂含浸象牙質の形成により、象牙質接着が起こっているとの考えが支持されている。中林は、レジンを象牙質上で硬化、接着させたときに象牙質表面直下に象牙質でもモノマーでもない、分子レベルで両者が絡み合った層が生成されていることをSEM観察から存在を確認したり、また象牙質だけでなくエナメル質表面でも生成されることが確認されている。最近では、現

成 分	エナメル質	象牙質
無機質（ハイドロキシアパタイトなど）	96%	69%
有機質（コラーゲンなど）	2%	18%
組織液	2%	13%

表2

歯質の組成

在市販の象牙質接着材のほとんどが『樹脂含浸層 (hybrid layer)』によって接着の仲立ちがされていると考えられている。

樹脂含浸層の生成には、象牙質に対する親和性すなわちモノマーの透過性 (拡散性) が影響し、樹脂含浸層の形成が接着強さの安定性をも左右する。そのためモノマーの透過性を向上させるようなボンディング材の開発が必要である。すなわち、ボンディング材の主成分の Bis-GMA や TEGDMA などは疎水性モノマーに対して、象牙質に対する親和性すなわち透過性を補う成分を添加する必要があるわけである。その添加成分の1つが接着性モノマーで、4-META に代表されるカルボン酸系モノマーや、フェニール P に代表されるリン酸系モノマーなどがある。さらにもう1つ注目しておかなければならない成分がある。それは『HEMA (2-ヒドロキシエチルメタクリレート)』である。接着性モノマーが疎水性基と親水性基を同一分子内にもちレジンを歯質の両方に親和性があることによって透過性を改善するのに対して、HEMA は樹脂であるのかかわらず親水性であるため、生体親和性に優れ、酸処理によって変性、収縮したコラーゲンを再度膨潤させる機能を有し、モノマーの透過性を改善する。医科用用途としてはソフトコンタクトレンズ、薬物徐放性カプセルなどに応用され、重合する前の状態ではアル

図 象牙質接着システムを用いたコンポジットレジン修復
歯象牙質界面のESM写真 7 N 塩酸で30秒間、6% NaOCl で10分間処理し象牙質表面を一部溶解させた。左から象牙質、象牙細管内のレジントック、約2 μm 幅の樹脂含浸層、コンポジットレジンが観察される。

コールやアセトンだけでなく水にも溶解する。

現在市販のボンディング材の成分に接着性モノマーあるいは HEMA が含有されていることが樹脂

含浸層生成のためのキーポイントになると考えられている。

象牙質処理 (スミヤー層除去と接着促進処理)

象牙質接着のために象牙質処理のかかえる問題は以下に5つに要約できる。

1. 象牙質はエナメル質に比べ物性が劣る。
2. 象牙質は有機質、とくにコラーゲンを多く含む。
3. 象牙質切削によってできるスミヤー層の除去の是非について結論が得られていない。
4. スミヤー層の除去にはリン酸処理が最も有効であるが、リン酸はコラーゲンを変性、収縮させる。
5. ボンディング材のほとんどは親水性基と疎水性基を含有するが、分子全体で考えるとやはり疎水性で、そのためコンポジットレジンになじみは良いが、親水性の象牙質には弾かれる。

象牙質接着には樹脂含浸層の生成が必要不可欠である。ボンディング材中に含まれる接着性モノマーあるいは HEMA によって象牙質に対する親和性は改善されているが、さらにボンディング材の透過性、拡散性を向上する歯面処理が必要である。また、これら5つの象牙質のかかえる問題をも解決されなければならない。これらをクリアするためには2つのことが要求される。その1つは『健全歯質をできるだけ破壊しないでスミヤー層除去を行う』こと、もう1つは『ボンディング材が馴染みやすくなるように歯面を変化させること、すなわちプライマー (接着促進) 処理がなされる』ことである。この考えをはじめて取り入れた製品がバイエル社の GULMA で、1985年に発売された。このシステムを開発したのはデンマーク王立歯科大学の Munksgaard と Asmussen で、グルタルアルデヒドと HEMA の混合液で象牙質を処理すると接着強さが向上することを報告⁵⁾した。GULMA には歯面処理にエナメル質用 (40%のリン酸ゲル) と象牙質用 (16% EDTA 水溶液) の2種類の酸処理剤が付属され、この酸処理剤でスミヤー層の除去を行い、そのあとでグルタルアルデヒドと HEMA の混合液のデンチンプライマーで処理し、ボンディング材を塗布する一連のシステムとなっており、いわゆる第3世代のボンディ

製品名	製造元	エナメル質 酸処理	象牙質処理	接着促進処理 (プライマー処理)	ボンディング材
GLUMA	Bayer	35%リン酸ゲル	16%EDTA水溶液	HEMA水溶液 グルタルアルデヒド	Bis-GMA TEGDMA, 光触媒
Denthesive	Kulzer	35%リン酸ゲル	5%EDTA水溶液	HEMAエタノール溶液 マレイン酸エステル	Bis-GMA ジメタクリレート 42%MFRR, 光触媒
Syntac	Vivadent	37%リン酸ゲル	4%マレイン酸水溶液 HEMA 接着性モノマー-PEGDMA	ジメタクリレート水溶液 グルタルアルデヒド	Bis-GMA TEGDMA 光触媒
		エナメル質 酸処理	象牙質処理 + 接着促進処理 (プライマー処理)		ボンディング材
Imperva Bond	Shofu	30%リン酸ゲル	HEMA水溶液 接着性モノマー-4-AET		TEGDMA, UDMA, 光触媒
Tokuso Light Bond	Tokuyama Soda	38%リン酸水溶液 (歯垢タイプ)	HEMA水溶液		Bis-GMA, TEGDMA HEMA, 光触媒 接着性モノマー-MAC-10
Prisma Universal Bond 2	L. D. Caulk	35%リン酸ゲル	HEMAエタノール溶液 接着性モノマー-PENTA		UDMA, TEGDMA HEMA, グルタルアルデヒド 接着性モノマー-PENTA, 光触媒
XR-Primer XR-Bond	Kerr	38%リン酸ゲル	接着性モノマー-GPDM エタノール溶液, 光触媒		UDMA, TEGDMA 接着性モノマー-GPDM, 光触媒

表 3 - a 象牙質接着システム製品の構成ならびに主要成分
- エナメル質用のリン酸処理剤が付属 -

製品名	製造元	エナメル質象牙質 全処理	接着促進処理 (プライマー処理)	ボンディング材	
All Bond 2	Bisco	10%リン酸水溶液 (歯垢タイプ)	接着性モノマー-NTGGMA 接着性モノマー-BPDM アビトン溶液	Bis-GMA HEMA, UDMA 光触媒	
Mirage-Bond	Chameleon	2.5%硝酸水溶液 接着性モノマー-NPG	接着性モノマー-PMDM アビトン溶液	Bis-GMA 光触媒	
Restobond 3	Lee	2.5%硝酸水溶液 接着性モノマー-NPG	接着性モノマー-PMDM アビトン溶液	Bis-GMA 光触媒	
Superbond D-Liner	Sun Medical	10%クエン酸水溶液 3%FeCl ₃ (歯垢タイプ)	HEMA水溶液	MMA, HEMA 接着性モノマー-4-META TBB-O触媒	
Scotchbond Multi-Purpose	3M	10%マレイン酸 水溶液(歯垢タイプ)	HEMA ポリカルボン酸水溶液	Bis-GMA HEMA, 光触媒	
		エナメル質象牙質 全処理	接着促進処理 (プライマー処理)	ボンディング材	レジン ライナー
Clearfil Liner Bond	Kuraray	10%クエン酸 20%CaCl ₂ 水溶液(歯垢タイプ)	サリチル酸誘導体5-NMSA エタノール溶液	Bis-GMA, HEMA 接着性モノマー-MDP フエニルメスフィン酸 +BPPO+光触媒	Bis-GMA TEGDMA 33%MFRR 光触媒
		エナメル質象牙質全処理+接着促進処理 (プライマー処理)		ボンディング材	レジン ライナー
Clearfil Liner Bond II	Kuraray	サリチル酸誘導体5-NMSA 接着性モノマー-Phenyl P HEMA水溶液 光触媒		Bis-GMA, HEMA 接着性モノマー-MDP 10%MFRR 光触媒	Bis-GMA TEGDMA 33%MFRR フッ素 光触媒

表 3 - b 象牙質接着システム製品の構成ならびに主要成分
- エナメル質と象牙質の同時全処理剤が付属 -

ングシステムの幕開けの製品となった。

象牙質接着システム製品

象牙質接着材の主なシステム製品14種の構成と主要成分を表3に示す。スマヤー層除去を行う歯面処理剤はほとんど酸が用いられ、エッチング剤、クレンザー、クリーナーあるいはコンディショナーと呼ばれている。その種類はクエン酸、EDTA、マレイン酸、コハク酸、シュウ酸などの有機酸やリン酸、硝酸などの無機酸など多種の製品がある。これらの酸の中でリン酸についてはエナメル質処理剤として使用されることが多く、象牙質処理剤として使用される場合、10%程度に濃度を下げたり、その作用時間も40秒間までに短縮し象牙質の溶解量を減少させている。硝酸についても同様に2.5%と低濃度に調整されている。またクエン酸などの有機酸を使用した

ものではエナメル質と象牙質の同時処理するシステムを採用したものが多い。またプライマー（接着促進）処理剤は、HEMA、接着性モノマー、重合触媒等を添加したものが多く、HEMA だけを含むものは水溶液、接着性モノマーが添加されているものではエタノールやアセトン溶液に調整されている。歯面処理、プライミングしたのちにボンディング材の塗布、コンポジットレジンの充填が行われる。

最近、スマヤー層除去とプライマー処理を同時に1つのステップで行える『セルフエッチングプライマー』とよばれる製品も開発されている。この処理剤は酸性モノマーのフェニールPを用いた、クリアフィルライナーボンドII（開発コード名 KB-100）がクラレ社より発売された。このシステムでは、操作ステップが簡略、単純化され、第4世代の象牙質接着材というべき製品である。組成は表3-bに示しているが、フェニールPの水溶液は解離して

象牙質接着システム	引張接着強さ (Kgf/cm ²)
Imperva Bond	1 3 7.7 ± 2 0.9
Superbond D-Liner	1 7 0.2 ± 1 6.9
Scotchbond Multi-Purpose	1 0 9.2 ± 1 7.5
Tokuso Light Bond	1 0 7.1 ± 2 8.9
Clearfil Liner Bond	1 0 2.8 ± 1 2.7
Clearfil Liner Bond II	1 5 0.3 ± 2 8.5
K-etchant + Clearfil Photo Bond	4 8.3 ± 1 1.9

表4 各種象牙質接着システムの象牙質接着力

pH1.2前後に低下するため、エナメル質と象牙質の同時全処理によるセルフエッチング効果でスマヤー層除去が行われ、フェニールPならびに5-NMSA、重合触媒はプライマー（接着促進）処理としての機能も合わせ持っている。

象牙質接着システムの接着性能

表4に7種類の象牙質接着システムの象牙質接着力を示す。実験方法は、ヒト抜去下顎大白歯隣接面

をシリコンカーバイトペーパー#600で平滑研磨し、各システムの業者指示に従ってコンポジットレジンの充填の操作を行い、それぞれ10個の接着試料体を製作した。被着面の直径は4.5mmとし、試料体を24時間水中浸漬し、島津社製オートグラフ AGS-10kNDを用いクロスヘッドスピード0.5mm/minで引張接着強さを測定した。その結果、接着強さはKエッチャントーフォトボンドの48.3kg/cmを除いて、他の象牙質接着システムではすべて100kg/cm以上の値が得られ、これら最近の象牙質接着システムを用

いれば、第2世代象牙質接着材の倍以上の接着力が得られることが示された⁶⁾。

おわりに

第2世代の象牙質接着材に変わって、第3世代の象牙質接着材がコンポジットレジン修復のシステム製品の主流になりつつある。しかしながら第2世代の接着材の術式は、エッチング、水洗乾燥、ボンディング、コンポジットレジン充填とどのシステム製品も同様に4つのステップで終了するのに対して、第3世代の象牙質接着システムでは、エナメル質エッチング、水洗乾燥、象牙質処理、水洗乾燥、プライマー、ボンディング、コンポジットレジン充填などほとんどの製品が第2世代の接着材よりも多くの操作を必要としているだけでなく、操作ステップは各システム製品で違う。そのためわれわれ歯科医師にとって、それら製品すべての術式を把握するのは難しく、操作も大変めんどくさくである。またチェアタイムのロスや臨床応用で失敗を招いたり、いまだに第2世代の接着材をついつい使用してしまう。これは象牙質接着材を使用する歯科医師の勉強不足によるためだけでなく、やはり現状で象牙質接着が完成されたシステムになっていないことが大きな原因であると考えるのが妥当である。操作ステップの簡略、単純化され、その接着性能も向上した第4世代の象牙質接着システムはいまだ1製品で、さらに多くの製品の完成には時間を要すると予想される。できればこれら象牙質接着システムの操作ステップの統一化が各製造会社間ではかれれば、より適切な操作が行えるはずである。

象牙質接着は直接充填の範囲だけでなく、著者らが手掛けた間接コンポジットレジンインレー法⁷⁾などの臼歯部審美接着修復にも応用されはじめている。これはインレー修復においても、微小漏洩に基づく術後知覚過敏の発現を解決するために、インレー体の適合性を向上するだけでなく、レジンセメントを歯質に強固に結合する接着システムを導入することが重要であるためである⁸⁾。保存領域において象牙質接着は、コンポジットレジン修復の長期安定性、信頼性をさらに高める大きな要因の1つである。応用範囲もさらに拡大される中で、保存修復の究極の

目標である『歯質との一体化』のためには、今後とも象牙質接着の進歩発展に期待するところが大きい。

参考文献

- 1) Buonocore, M.G.: A simple method increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. J.Dent.Res., 34 : 849-853, 1955.
- 2) Fusayama, T., Nakamura, M., Kurosaki, N. and Iwaku, M.: Non-pressure adhesion of a new adhesive restorative system. J.Dent.Res., 58 : 1364-1370, 1974.
- 3) 山内淳一, 増原英一, 中林宣男, 柴谷享一郎, 和田 徹, 歯科材料 : 日公開特報, 昭52-113089, 1977.
- 4) 中林宣男 : 接着界面の象牙質側に生成した樹脂含浸象牙質について. 歯材器, 1 : 78-81, 1982.
- 5) Munksgaard, E.C. and Asmussen, E.: Bond strength between dentin and restorative resins mediated by mixture of HEMA and glutaraldehyde. J.Dent.Res., 63 : 1087-1089, 1984.
- 6) 濱 和洋, 林 宏昌, 井手滋人, 青山光徳, 鳥井康弘, 井上 清 : 光重合型コンポジットレジンの接着強さと根面窩洞における辺縁漏洩—各種接着システムの効果—, 日歯保誌, 36 (春季特別号) : 56, 1993.
- 7) 井上 清, 松村和良, 内海誠司 : 今日の臨床シリーズ コンポジットレジンインレーの臨床応用. クインテッセンス出版, 東京, 1990.
- 8) 内海誠司 : コンポジットレジンインレーの辺縁封鎖性と適合性に関する研究. 岡山歯誌, 12 : 159-191, 1993.

別刷請求先 : 内海誠司

うつみ歯科医院

〒100-0001 東京都千代田区千代田 1-1-1
〒100-0001 東京都千代田区千代田 1-1-1