

コンポジットレジン修復における接着システムの変遷

Transition of Bonding Systems of Composite Resin Restoration

山本 一世

キーワード：コンポジットレジン、接着システム



(やまもと・かずよ)
大阪歯科大学
歯科保存学講座 教授
ICDフェロー

I. はじめに

1955年、米国のBuonocore博士¹⁾が、エナメル質を85%のリン酸で処理すると、当時の審美修復材料のひとつであったMMAレジン（アクリリックレジン、すなわち即時重合レジン）がエナメル質に接着することを報告した。これが、歯科修復材料の歯質に対する接着に関する最初の論文とされている。しかし、齲蝕の原因が、齲蝕原生菌が産出する酸による脱灰である、ということは当時すでに知られていた上、物性的に優れた材料とは言い難い即重レジンを充填するために、あえて人工的にエナメル質を脱灰させる、という技法はあまり歓迎されなかった。

その約10年後、同じく米国のBowen博士が、今日のコンポジットレジンの原型ともいべきものの開発に成功し、1964年に米国3M社より世界最初のコンポジットレジンであるアデント35が発売された。機械的強度がMMAレジンとは比較にならないほど優れたコンポジットレジンの登場により、10年の歳月を経てエナメル質の酸エッチングがようやく陽の目を見ることとなった。

II. 初期のコンポジットレジン

—エナメルボンドシステム

エナメル質に対するレジンの接着は、酸エッチングによって生ずるエナメル質表面の凹部にレジンが侵入して重合硬化する、いわゆる機械的嵌合効力—メカニカルインターロッキング—によって発現する（図1 a、b）。酸の種類や濃度も種々のものが研究されたが、最終的には30～40%のリン酸が最も効果的というこ

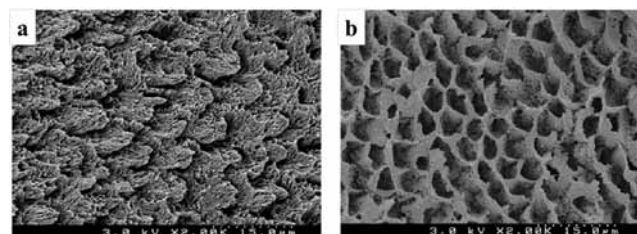


図1 リン酸エッチングされたエナメル質面 (a) とレジntag (b) のSEM像

fig. 1 SEM images of enamel surface which is etched with phosphoric (a) and resin tags (b)

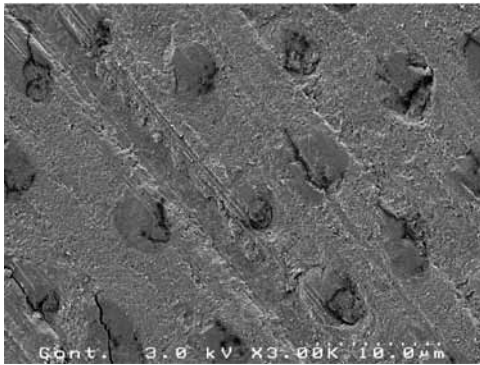


図2 切削象牙質面のSEM像
fig. 2 SEM image of the cut dentin surface

とに落ち着いた。こうして、窩洞のエナメル質をリン酸エッチングし、ヌレのよいレジン（ボンディングレジン）を塗布した後、コンポジットレジンを充填する、いわゆるエナメルボンドシステムが誕生した。

Ⅲ. 象牙質接着システムの誕生

一方、象牙質に対するレジンの接着に関しても、我が国や欧米において早くから研究されていた^{2,3)}が、1970年代末に、コンポジットレジンを象牙質に接着させることを世界ではじめて可能にしたボンディングシステムがクラレ社から発売された。クリアフィルボンドシステムFと呼ばれたこの接着システムの特徴は、エナメル質と象牙質を一括してリン酸エッチングする「トータルエッチング法 (total etching technique)」の導入と、ボンディングレジンに接着性モノマーを応用したことである。ほとんど無機質（ハイドロキシアパタイト）のみで構成されているエナメル質と違い、象牙質中にはハイドロキシアパタイト以外に、有機質であるコラーゲン線維が約20%、また水が約10%存在するため、とくに回転切削を行った窩洞の象牙質面には、スメアー層 (smear layer) と呼ばれる数 μm の削りかすの層が存在する (図2)。スメアー層は切削により切断された象牙細管を被覆することにより歯髄を保護しているという面もあるが、レジンの象牙質接着という点ではやはり阻害因子であり、結局は除去するというに落ち着いた。そこで、クリアフィルシステムでは、エナメル質と同時に象牙質をリン酸エッチングすることで、象牙質切削面に生成したスメアー層を脱灰して除去すると同時に、その下に現れる

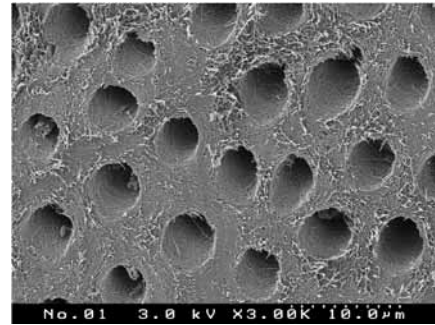


図3 リン酸エッチングされた象牙質面のSEM像
fig. 3 SEM image of dentin surface which is etched with phosphoric



図4 世界最初の接着性コンポジットレジシステム、クリアフィルボンドシステムF (クラレメディカル、1978)
fig. 4 Adhesive composite resin systems in the world first, Clearfil Bond System F (Kuraray Medical, 1978)

コラーゲン線維に対して化学的結合を得るため、ボンディングレジンにPhenyl-P (のちに改良されてMDPとなる) という接着性モノマーが配合された。接着性モノマーはコラーゲンと結合する親水性基、レジンと結合する疎水性基、硬化のための重合基の3つから構成され、現在では各社から色々な接着性モノマーが紹介されているが、Phenyl-Pは世界ではじめて実用化された先駆的な接着性モノマーといえる。こうして、酸処理によってスメアー層を除去した象牙質面のコラーゲン層 (図3) に、接着性モノマー含有のボンディングレジン浸透・硬化させ、象牙質とボンディングレジンとが混じりあった層—樹脂含浸層 (hybrid layer) —を形成させて接着力を発現させる、本格的な象牙質接着性コンポジットシステム⁴⁾が誕生した (図4)。

クリアフィルシステムは世界に先駆けて開発された

本格的な象牙質接着性コンポジットレジンシステムであったが、象牙質に対する接着強さは充分ではなかった。そのため、症例によっては象牙質窩壁にギャップが形成され、そこから辺縁漏洩を生じ、最悪の場合には歯髄障害を引き起こすといった場合も存在した。当時は辺縁漏洩が原因ということが明確には認識されておらず、レジンの残留モノマーが歯髄障害を引き起こしていると考えられたため、「コンポジットレジン修復は強い歯髄為害性を有する」という風に誤解された時期もあった。

高い接着強さが得られなかった原因のうち最も大きなものは、脱灰された象牙質にボンディングレジンが十分に浸透できなかったことであると考えられている⁵⁾。切削象牙質面をリン酸エッチングすることによって、スメア層が除去されると同時に、その下の象牙質基質のコラーゲン線維が露出するが、このコラーゲン層はエッチング後の水洗・乾燥によって収縮する。接着剤は被着面に浸透・硬化することによって接着力を発揮するが、収縮したコラーゲン層は透過性が悪く、ボンディングレジンが十分に浸透できないため、結果として強固な樹脂含浸層が形成できず、高い接着強さが得られなかった。

IV. 象牙質プライマーの導入

1984年、ドイツのバイエル社（現ヘレウスクルツァー）から、グルーマボンディングシステムが発売された（図5）。この接着システムの最大の特徴は、コラーゲンの収斂作用を有するグルタルアルデヒドと、強い親水性をもつレジジンモノマーであるハイドロキシエチルメタクリレート（HEMA）の混合水溶



図5 世界初の象牙質プライマーを採用した、グルーマボンディングシステム（バイエルデンタル、1984年）

fig. 5 Adopted the dentin primer of the world's first, GLUMA bonding system (Bayer Dental, 1984)

液を象牙質プライマー⁶⁾として採用したことである。酸処理後の収縮したコラーゲン線維を立ち上げてボンディングレジン⁷⁾の透過性を向上させるプライマーの導入により、良質な樹脂含浸層の形成が可能となり（図6）、象牙質に対する接着強さは飛躍的に向上した。グルーマシステムではエナメル質部分のみをリン酸エッチングした後に、リン酸よりもマイルドなクレンザー（EDTA）で象牙質を処理するという技法が採用されたが、その後のプライマーやボンディングレジンの発達により、エナメル質と象牙質をトータルエッチングするシステムが続々と誕生した^{7, 8)}。これらはエッチング材、象牙質プライマー、ボンディングレジンの3つから構成されているので、3ステップシステムあるいはマルチプルステップシステムと呼ばれる。また当初の3ステップシステムでは、象牙質の脱灰深さに配慮して、エッチング材にはクエン酸やマレイン酸といったリン酸よりも少しマイルドな酸が使われたが、やはりエナメル質処理における信頼感からリン酸が主に用いられるようになっていった（図7）。

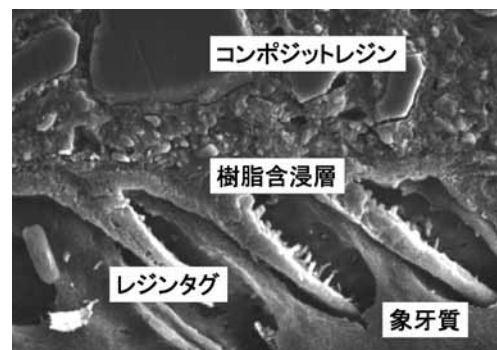


図6 レジン／象牙質接着界面のSEM像
fig. 6 SEM image of the resin/dentin adhesive interface



図7 3ステップ象牙質接着システムのひとつ、スコッチボンドマルチパーパス（3M ESPE）

fig. 7 One of the three-step dentin bonding systems, Scotchbond Multipurpose (3M ESPE)

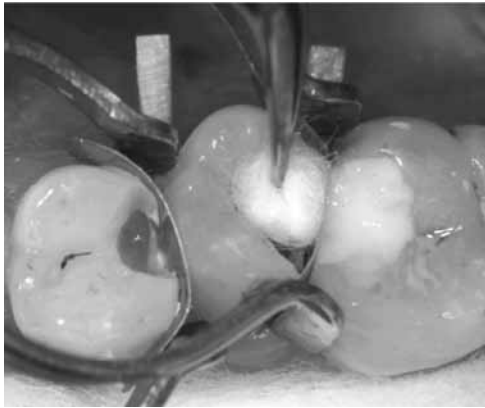


図8 プロットドライ
fig. 8 Blot dry

V. ウエットボンディング法

エナメル質と象牙質をリン酸でトータルエッチングするが、水洗後のエアブローによる乾燥を行わないという術式がある。つまり、エッチング・水洗後の象牙質表面の水滴を綿球などで除去する（図8、プロットドライといわれる）だけにとどめ、コラーゲン線維の収縮を抑制してボンディングレジンの浸透を妨げないようにする⁹⁾もので、歯質が湿潤しているということから「ウエットボンディング法」と呼ばれており、欧米でポピュラーなテクニックである。ウエットボンディングを用いるシステムは、いずれもリン酸エッチング剤とボンディングレジンとで構成される2ステップで、ボンディングレジンには溶媒としてアセトンやエタノールが含まれており、これらが湿潤歯質中の水分を追いかけ脱灰象牙質の深部にまでレジンモノマーを浸透させる¹⁰⁾、すなわちボンディングレジンがプライマーの役割を兼ね備えているためプライミングアドヒーズとも呼ばれる。

VI. セルフエッチングプライマーシステムの誕生

一方、わが国においては1990年代前半、プライマーに酸性の接着性モノマーを配合してプライマー自身を酸性にすることで、エッチング作用を持つプライマーが開発された（図9）。この、いわゆるセルフエッチングプライマーとボンディングレジンで構成される2ステップのシステム¹¹⁾は、前処理後の水洗が不要で臨床操作が簡便なこと、特に象牙質に対して非常に高



図9 初のセルフエッチングプライマーシステム、クリアフィルライナーボンドII（クラレメディカル、1993）

fig. 9 Self-etching primer system for the first time, Clearfil Linerbond II (Kuraray Medical, 1993)



図10 1ボトル・1ステップ（オールインワン）システム
fig. 10 1 bottle one step (all-in-one) system

い接着強さを有していることから、とくにわが国において広く普及することとなった。さらに最近では、セルフエッチングプライマーとボンディングレジンを合体させた、オールインワンと呼ばれる1ステップの接着システムが開発され（図10）、一段と簡略化が進んでいる。

VII. リン酸エッチングとセルフエッチングの比較

リン酸エッチングを行うシステムはエナメル質と象牙質両方に対して高い接着強さを実現したが、歯質の脱灰される深さ大きいだけに、とくに象牙質において、ボンディングレジンが十分に浸透しきれない場合がある。この場合、樹脂含浸層の深部に、レジンによってカバーされない脱灰部分が残存することになるので、この部分が除々に加水分解されて^{12, 13)}、接着が破壊される可能性がある。一方、セルフエッチング

プライマーによる脱灰は、リン酸と比べてはるかにマイルドなので象牙質の脱灰深さが小さく、さらに脱灰と同時にプライマー中のレジン成分が浸透するため、樹脂含浸層の深部に脱灰部分が残存することはまずなく、接着の耐久性が良好である。またリン酸エッチングすると象牙細管が大きく開口するので、辺縁漏洩が起こった場合、汚染物質が象牙細管を通じて歯髄腔に達する可能性があるが、セルフエッチングプライマーで処理された象牙質面では、スメアー層は除去されるが象牙細管に詰まったスメアー層（象牙細管を栓している）のでスメアープラグと呼ばれる）はほとんど残るので（図11）、万一辺縁漏洩が起こっても、汚染物質の侵入は窩壁部分にとどまり象牙細管中に侵入することがなく、この点で歯髄にとって安全なシステムといえる。

一方エナメル質に対しては、リン酸エッチングの方に軍配が上がる。セルフエッチングプライマーシステムでも、ボンディングレジンの性能が向上して高い接着強さが得られるようになってきたが、接着の耐久性を考えるとやはり大きいレジクタグを形成した方が有利である¹⁴⁾。そこで、セルフエッチングプライマータイプの接着システムであっても、臼歯の咬合面や前歯の切端破折のように、エナメル質接着の依存度が高い部位の修復をする場合には、エナメル質部分だけをリン酸エッチングする、いわゆるセレクトィブエッチングを併用した方が安心といえる（図12）。

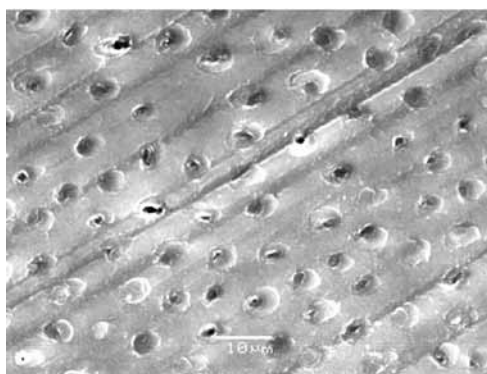


図11 セルフエッチングプライマーによる象牙質の処理面のSEM像

fig. 11 SEM image of the treated surface of the dentin with self-etching primer

参考文献

- 1) Buonocore MG : A simple Method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surface : J Dent Res, 34 : 849-853, 1955.
- 2) 増原英一, 中林宜男, 樽見二郎 : 歯質と接着する充填材パライマーの基本特性, 歯界展望, 35 : 202, 1970.
- 3) Bowen RL : Adhesion bonding of various materials to hard tooth tissues -Solubility of dentinal smear layer in dilute acidbuffers : I ternational Dent J, 28 : 97, 1978.
- 4) 総山孝雄 : 無痛修復, クインテッセンス出版, 東京, 1979.
- 5) 山本一世, 成川公一, 藤井弁次, 他 : リン酸処理された象牙質に対するボンディング剤の浸透性について, 日歯保存誌, 35 : 694-700, 1992.
- 6) Munksgaad EC, Asmussen E : Bond Strength Between Dentin and Restorative Resins Mediated by Mixtures of HEMA and Glutaraldehyde : J dent Res, 63 : 1087-1089, 1984.
- 7) Ferrari M, Yamamoto K, Finger WJ : Clinical and laboratory evaluation of adhesive restorative systems : Am J Dent, 7 : 217-219, 1994.
- 8) Reeves GW, Fitchie JG, Hembree JH Jr, et al : Microleakage of New Dentin Bonding Systems Using Human and Bovine Teeth : Oper Dent, 20 : 230-235, 1995.
- 9) 山本一世, 岩田有弘, 成川公一, 他 : 象牙質の湿潤状態がウエットボンディングシステムの接着性に及ぼす影響について, 接着歯学, 18 : 207-215, 2000.
- 10) Tay FR, Gwinnett AJ, Pang KM, et al : Resin Permeation Acid-conditioned, Moist, and Dry Dentin : A Paradigm using Water-free Adhesive Primers : J Dent Res, 75 : 1034-1044, 1996.
- 11) 山本一世, 吉川一志, 成川公一, 他 : エナメル質-象牙質接着性コンポジットレジンシステムに関する研究 第1報 引張接着強さと辺縁漏洩試験による評価, 日歯保存誌, 40 :



図12 2級修復窩洞におけるセレクトィブエッチング咬合面部のエナメル質のみリン酸エッチングしている

fig. 12 The selective etching in the class 2 cavity. Phosphoric acid etching only enamel of the occlusal surface.

- 1272-1280, 1997.
- 12) 山本一世, 初岡昌憲, 藤原秀樹, 他: エナメル質—象牙質接着性コンポジットレジンシステムに関する研究 第3報 象牙質に対する接着耐久性の検討. 日歯保存誌, 45: 159-166, 2002.
- 13) YAMAMOTO K, SUZUKI K, SUWA S, et al: Effects of surface wetness of etched dentin on bonding durability of a total-etch adhesive system: Comparison of conventional and dumbbell-shaped specimens. Dent Mater J, 24: 187-194, 2005.
- 14) 山本一世, 廣瀬泰明, 藤井公之, 他: エナメル質—象牙質接着性コンポジットレジンシステムに関する研究 第2報 エナメル質に対する接着性の検討. 日歯保存誌, 42: 623-633, 1999.

●抄録● コンポジットレジン修復における接着システムの変遷
／山本 一世

歯質に対するコンポジットレジンの接着は、1955年にBuonocore博士によるリン酸エッチング法の紹介、さらにその約10年後、Bowen博士によるコンポジットレジンの発明によって本格的な臨床応用が始まった。その後わが国におけるクリアフィルシステムの開発を皮切りに、象牙質接着性システムが発展してゆく。現在臨床応用されている接着システムとしては、リン酸によるトータルエッチングを行う酸エッチング形式のシステムと、リン酸エッチングを行わないセルフエッチングプライマー形式のシステムとがある。リン酸エッチングを行うシステムは脱灰力が大きいため、エナメル質に対する接着性に優れている。しかし象牙質において、ボンディングレジンが十分に浸透しきれず、樹脂含浸層の深部にレジンによってカバーされない脱灰部分が残存し、この部分が徐々に加水分解されて接着が破壊される可能性がある。一方、セルフエッチングプライマーによる脱灰は、リン酸と比べてはるかにマイルドなので象牙質の脱灰深さが小さく、脱灰部分が残存することはほとんどないため接着の耐久性が良好である。またリン酸エッチングすると象牙細管が大きく開口するので、辺縁漏洩が起こった場合、汚染物質が象牙細管を通じて歯髄腔に達する可能性があるが、セルフエッチングプライマーで処理された象牙質面では、スメアー層は除去されるが象牙細管に詰まったスメアー層はほとんど残るので、万一辺縁漏洩が起こっても、汚染物質の侵入は窩壁部分にとどまり象牙細管中に侵入することがなく、この点で歯髄にとって安全なシステムといえる。しかしエナメル質に対する接着強さはリン酸エッチングに劣るため、臼歯の咬合面や前歯の切端破折のように、エナメル質接着の依存度が高い部位の修復をする場合には、エナメル質部分だけをリン酸エッチングする、いわゆるセレクトティブエッチングの併用が推奨される。

キーワード：コンポジットレジン、接着システム

Transition of Bonding Systems of Composite Resin Restoration

Department of Operative Dentistry, Osaka Dental University

Kazuyo YAMAMOTO, D.D.S., Ph.D., F.I.C.D.

Regarding the adhesion of composite resin to teeth, Dr. Buonocore introduced phosphoric acid etching in 1955, and Dr. Bowen invented composite resin in 1965, starting its clinical application. Thereafter, the Clearfil system was developed in Japan, leading to the clinical use of the dentin bonding system. At present, clinically applied bonding systems are calcified into the acid etching system with total etching using phosphoric acid, and self-etching primer system without phosphoric acid etching. The phosphoric acid etching system is excellent for adhesion to enamel because its decalcification power is marked. However, this involves the possibility that, when bonding resin cannot sufficiently infiltrate the dentin area, and decalcified areas not covered by resin remain in the deep area of the hybrid layer, adhesion is compromised by the gradual hydrolysis of the decalcified area. On the other hand, decalcification with self-etching primer is milder than that with phosphoric acid, the decalcification depth is shallow, and almost no decalcified areas remain; therefore, the durability of adhesion with self-etching primer is favorable. Furthermore, the dentinal tubules are widely opened by phosphoric acid etching, leading to the possibility that contaminants reach the dental pulp cavity through the dentinal tubules when marginal leakage occurs, whereas, although the smear layer on the dentin surface treated by self-etching primer is removed, the smear layer in the dentinal tubules (smear plug) remains; therefore, when marginal leakage occurs, invasion by contaminants is limited to the cavity wall area, without invading the dentinal tubules; therefore, this system must be safer for the dental pulp than phosphoric acid etching system. However, because its bond strength to the enamel is lower than that of phosphoric acid, a combined use of selective etching, in which the enamel area alone is etched by phosphoric acid, is recommended in cases of restoration of the molar occlusal area and incisal fracture, in which the dependency on enamel bonding is high.

Key words : Composite Resin Restoration, Bonding Systems