

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 27 日現在

機関番号：32620

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22791906

研究課題名（和文） 各種歯科用合金に対する金属接着用プライマーの接着促進効果について

研究課題名（英文） Effect of metal priming agents on adhesive bonding to various dental alloys

研究代表者

石井 隆哉（ISHII TAKAYA）

順天堂大学・医学部・助教

研究者番号：50548930

研究成果の概要（和文）：歯科用金属に対して、金属接着性モノマーの接着耐久性を評価することを目的として、貴金属合金として使用されている金銀パラジウム合金とその構成元素、非貴金属として使用されている純チタンに対し、種々の機能性モノマーの接着耐久性を検討した。その結果、硫黄化合物を含む機能性モノマーの金銀パラジウム合金とその構成金属に対する有効性、純チタンに対するリン酸エステル系モノマーの有効性が示唆された。

研究成果の概要（英文）：The purpose of the current study was to evaluate the effect of thione-based metal priming agents on the adhesive behavior of a Ag-Pd-Cu-Au alloy and component metals, pure titanium bonded with an acrylic resin.

It can be concluded that the use of priming agents, which are based on organic sulfur compounds, effectively enhance bonding to the Ag-Pd-Cu-Au alloy and the component metals, and based on hydrophobic phosphate monomer were enhance the pure titanium.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	1000,000	300,000	1300,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・補綴系歯学

キーワード：歯科、補綴、接着、貴金属、非貴金属、機能性モノマー

1. 研究開始当初の背景

近年、歯冠補綴装置には種々の金属材料が使用されている。なかでも金合金に代表される貴金属合金は、その構成成分に金を含有していることから、操作性と適合精度が良好で、化学的安定性にも優れ、鑄造補綴用材料とし

ての選択頻度が高い。また金属材料と歯質を接着材料で結合すると、接着していない場合と比較して外力、咬合圧に対する抵抗性が向上するなど臨床上の利点が挙げられる。しかしながら、その接着耐久性については問題を残している現状である。本研究に関する国内・国外の研究動向は、ドイツを例にあげる

と、Silicoater 法が開発され、現在では Siloc (Heraeus Kulzer) や Rocatec (3M/ESPE) など金属表面を改質して接着材との接着を図る報告がなされている。しかし、これらの方法は、専用の装置が必要であり、設備投資や保守管理に費用と手間がかかる点が短所であると思われる。一方、金属表面にサンドブラストを使用し、機械的維持を求め、さらに表面に接着性モノマーを含有したプライマーを使用することにより金属と接着材との接着を確保している。過去の報告 1) ~ 3) において、プライマーおよびサンドブラストによる表面処理に着目し、種々の歯科用合金の接着に関する研究を行い、以下のような結果を得ている。

- 1) トリアジンジチオン-ジチオール互変異性体を含むプライマーをサンドブラスト処理した Au-Pt-Pd 合金表面に塗布すると、レジン材料と貴金属合金を強固に接着できることを報告している。
- 2) JIS T-6106 に準じて作られた Ag-Pd-Cu-Au 合金表面に、サンドブラスト処理をすることにより接着耐久性が向上することを報告している。
- 3) トリアジンジチオン-ジチオール互変異性体もしくはリン酸エステル系モノマーを含むプライマーをサンドブラスト処理した Ag-Pd-Cu-Au 合金に塗布すると、レジン材料と合金を強固に接着できることを報告している。

1) および 2) の手法は特殊な器械、器具を必要とせず、操作もプライマー塗布のみで済むことから、臨床的に簡便で、金属と歯質の接着にも応用されている。しかしながら、このプライマーと併用できる接着材料は一部の重合開始剤系を使用するものに限られる。その他のシステムに関しては、プライマーの主成分として用いられる接着促進物質の種類、濃度、溶媒、適用できる合金、接着材料の組成等について検討すべきであるが、これらについてはプライマー成分の化学的安定性が劣ることや、生体に対する安全性が確立されていないことなどが原因で、臨床にはほとんど用いられていない。これはシステム自体に問題があることや、材料がきわめて高価であることも原因として考えられている。

2. 研究の目的

歯冠補綴装置には種々の金属材料が使用

されている。なかでも金合金に代表される貴金属合金は、その構成成分に金を含有していることから、操作性と適合精度が良好で、化学的安定性にも優れ、鑄造補綴用材料としての選択頻度が高い。また金属材料と歯質を接着材料で結合すると、接着していない場合に比較して外力、咬合圧に対する抵抗性が向上するなど臨床上的利点が挙げられる。しかしながら、その接着耐久性については問題を残している現状である。本研究では、1) 貴金属合金とその構成元素に対する機能性モノマーの効果として、金銀パラジウム合金とその純金属に対して金属接着性プライマーの接着促進効果の検討すること。2) 非貴金属合金を含めた 2 種類の合金に対する金属接着性プライマーの効果を検討することで、各種歯科用合金の接着耐久性を改善し、口腔内で長期間機能できる補綴装置に対する接着システム確立することを目的としている。

3. 研究の方法

- 1) 貴金属合金の構成元素に対する機能性モノマーの接着促進効果について

接着試験の金属試料として、金銀パラジウム合金 (Ag-Pd-Cu-Au)、純銀 (Ag)、パラジウム (Pd)、銅 (Cu)、金 (Au) を用いた。表面処理材として、その成分に硫黄化合物を含むアロイプライマー (AP)、メタルタイト (MT)、ML プライマー (ML)、V-プライマー (VP)、酸性モノマーを含むオールボンド 2 (BP)、エステニアオペークプライマー (EP)、スーパーボンドモノマー液 (SB) の 7 種類を使用した。装着材料として、スーパーボンド C&B ポリマー、トリ-*n*-ブチルホウ素重合開始型アクリルレジンおよびメタクリル酸メチルを使用し MMA-TBB レジンとした。被着体である金属試料のうち Ag-Pd-Cu-Au を除き、各組成の金属試料を切断したものとする。なお、切断に際しては、低速精密切断を行い規格化された試料の作製に注力する。Ag-Pd-Cu-Au は製造者指示に従い、鑄造し試料を作製した。金属試料は、直径 10.0 mm × 厚さ 3.0 mm とし、耐水研磨紙で研磨後、被着面に有孔両面テープ (孔径 5.0 mm) を貼付して被着面積を規定した。各種表面処理材の塗布後、被着面上にステンレス鋼製リングを固定し、装着材料を筆積み法にてリング内に充填した。半数に対して 24 時間保管後剪断試験を行った (T0)。残りの半数に対して 5°C と 55°C の各 1 分間の水中熱サイクル 20,000 回負荷後に剪断試験を行った (TC)。

- 2) 2 種の歯科用合金に対する機能性モ

ノマーの接着促進効果について

接着試験の金属試料として、金銀パラジウム合金(Ag-Pd-Cu-Au)、純チタン(Ti)を用いた。金属表面処理材として、V-プライマー(VP)、エステニアオパークプライマー(EP)、アロイプライマー(AP)を使用し、無処理をUPとした。それぞれのプライマーには機能性モノマーとして、V-プライマーにはトリアジンジチオン-ジチオール互変異性体(VTD)、エステニアオパークプライマーには、リン酸エステル系モノマー(MDP)、アロイプライマーにはVTDとMDPが含まれている。装着材料として、スーパーボンドC&Bポリマー、トリ-n-ブチルホウ素重合開始型アクリルレジンおよびメタクリル酸メチルを使用しMMA-TBBレジンとした。被着体であるAg-Pd-Cu-Au、Tiを、製造者指示に従い、鑄造し試料作製した。直径10.0mm×厚さ2.5mmとし、耐水研磨紙で研磨後、被着面に有孔両面テープ(孔径5.0mm)を貼付して被着面積を規定した。各種プライマーを塗布後、被着面上にステンレス鋼製リングを固定し、装着材料を筆積み法にてリング内に充填した。半数に対して24時間保管後剪断試験を行った(T0)。残りの半数に対して5°Cと55°Cの各1分間の水中熱サイクル20,000回負荷後に剪断試験を行った(TC)

4. 研究成果

近年、歯冠補綴装置には種々の金属材料が使用されている。なかでも金合金に代表される貴金属合金は、その構成成分に金を含有していることから、操作性と適合精度が良好で、化学的安定性にも優れ、鑄造補綴用材料としての選択頻度が高い。しかしながら、その接着耐久性については問題を残している現状である。本研究では各種歯科用金合金の接着耐久性を改善し、口腔内で長期間機能できる補綴装置接着システムを確立することを目的とし、表面処理法、接着材料、金属の組合せについて検討を行った。

1) 貴金属合金の構成元素に対する機能性モノマーの接着促進効果について

TCにおける剪断接着強さは、Ag-Pd-Cu-Au、Ag、Cuでは、MTが最も高く、Pd、Auでは、MLが最も高かった。これらの結果から、硫黄化合物を含む機能性モノマーの金銀パラジウム合金とその構成金属に対しての有効性が示

唆された。

2) 2種の歯科用合金に対する機能性モノマーの接着促進効果について

TiではT0、TCにおいてEPとAP、Ag-Pd-Cu-AuではTCにおいてAPとVPが有意に高い値を示した。これらの結果より、AP、EPに含まれるMDPがTiに有効に働きAP、VPに含まれるVTDがAg-Pd-Cu-Auに効果的に働いたことが示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

① Yamashita M, Koizumi H, Ishii T, Nakayama D, Oba Y, Matsumura H, Adhesive performance of silver-palladium-copper-gold alloy and component metals bonded with organic sulfur-based priming agents and a tri-n-butylborane initiated luting material, Acta Odontologica Scandinavica, 査読有, 2012, in press

② Koizumi H, Naito K, Ishii T, Yamashita M, Yoneyama T, Matsumura H, Adhesive bonding of Ti-6Al-7Nb alloy and component metals with acidic primers and a tri-n-butylborane initiated resin, Journal of Adhesive Dentistry, 査読有, 2012, in press

③ Koizumi H, Ishii T, Naito K, Yoneyama T, Tanoue N, Matsumura H, Effects of triazine dithione and hydrophobic phosphate monomers on bonding to Ag-Pd-Cu-Au alloy and Titanium with a methacrylic resin-based luting agent, Journal of Adhesive Dentistry, 査読有, vol 12, 2010, 215-222

[学会発表] (計4件)

① 山下美由紀、小泉寛恭、山下美由紀、石井隆哉、中山大介、庄司善則、八木庸行、橋口亜希子、浅野澄明、大島修一、松村英雄、金銀パラジウム合金および構成金属に対する一液型プライマーの接着促進効果、日本補綴歯科学会東京支部総会第15回学術大会、平成23年11月26日、東京医科歯科大学(東京)

② 内藤浩司、小泉寛恭、山下美由紀、石井

隆哉、堤光仁、田中秀享、庄司善則、鳥塚周孝、行田克則、松村英雄、フィラー含有トリブチルホウ素重合開始型メタクリルレジンの接着性と耐摩耗性について、日本補綴歯科学会第120回記念学術大会、平成23年5月21日、広島国際会議場（広島）

③ 内藤浩司，山下美由起，大場祐輔，石井隆哉，古地美佳，小泉寛恭，中村光夫，松村英雄、Ti-6Al-7Nb合金および構成元素に対する1液型酸性プライマーの接着促進効果について、第29回日本接着歯学会学術大会、2011年2月6日、岡山大学創立五十周年記念館（岡山）

④ 山下美由起，内藤浩司，石井隆哉，中山大介，小泉寛恭，松村英雄，銀，銅及び金銀パラジウム合金に対する1液型プライマーの接着促進効果について、第62回日本大学歯学会学術大会、2010年5月15日、日本大学歯学部（東京）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 隆哉 (ISHII TAKAYA)
順天堂大学・医学部・助教
研究者番号：50548930