

クリアフィル トライエスボンドの理工学的

CLINICAL REPORT

虎の門病院歯科

山田 敏元、宇野 滋
杉崎 順平、森上 誠

はじめに

クラレメディカル社における歯科材料の開発は1973年に開始され、その初めての製品は、1978年の1月にモリタ社より発売されたクリアフィル ボンドシステムFとして結実した。

この製品は、世界で初めて歯質接着性を有するボンディング材をキットの中に含んだコンポジット修復システムであり、このボンディング材の中には、その後のレジンボンディング材の開発の走りともなる接着性機能性モノマーであるフェニールPが含有されていた（トータルエッチングシステム）。

次いで4年後の1982年1月には、日本で初めてとなる臼歯部咬合面用のクリアフィル ポステリアが同様にモリタ社より市販された。

これらは日本の歯科臨床に大きな変革をもたらし、これまでアマルガムやインレー修復が主流であった歯科保存修復の臨床を接着性レジンボンディング材と審美的なコンポジットレジンに次第に置き換えていくこととなった。

1984年には、クリアフィルシリーズのコンポジットレジンのボンディング材はニューボンドとなって、機能性モノマーにMDPが採用され、さらに高い歯質接着性を獲得した。

次いで1985年には、光硬化型のフォトクリアフィルA コンポジットレジンが市販され、その後の光硬化型コンポジットレジン開発の口火を切ることとなった。

次年の1986年10月に、前歯用の光硬化型コンポジットレジンであるフォトクリアフィルブライトが、1987年の6月には、臼歯用のクリアフィル フォトポステリアが、またトータルエッチングシステムとしては世界で初めての光硬化型レジンボンディング材であるクリアフィル フォトボンドが市販された。

1991年の2月には、トータルエッチングレジンボンディングをさらに確実に

したクリアフィルライナーボンドが開発市販され、低粘性コンポジットレジン修復ステップに含む考え方が提案された。

1993年11月には、世界で初めて歯面処理後に水洗乾燥を必要としないセルフエッチングプライマーを用いたクリアフィル ライナーボンドⅡが開発市販され、この後、世界の歯科材料メーカーはセルフエッチングレジンボンディングシステムの開発改良に凌ぎを削ることとなる。

また1994年3月には、現在においても日本の修復用コンポジットレジンのシェア第一位であるクリアフィルAP-Xが市販され、前歯・臼歯に共用されるユニバーサルタイプのコンポジットレジンの第一号となった。

その後、ライナーボンドⅡを金属、ポーセレンなどの補修修復などにも使いやすいとした多用途型のライナーボンドⅡΣが1998年2月に、さらに1999年2月にはライナーボンドⅡΣを改良して2ボトルタイプにしたクリアフィル メガボンド（諸外国においてはクリアフィルSEボンド）が市販された。

2000年10月には、研磨特性を改良した前歯用のクリアフィル STコンポジットレジンが、2001年10月には、セシードを改良し、さらに審美的な特性を持たせて操作性を改良した光硬化型前装用コンポジットレジン（従来は硬質レジンと呼称）のエプリコードが市販された。

以上のような約30年に亘るクラレメディカル社におけるレジン系材料の開発改良のもと、このたびメガボンドの改良版ともいえるワンボトル/ワンステップのセルフエッチングレジンボンディングシステム、クリアフィル トライエスボンドが開発市販されることとなった。

このボンディング材は一液で構成されており、塗布も一回20秒待つだけで

よく、まさにワンステップのレジンボンディング材である。

本稿では、この最も新しく高性能のセルフエッチング レジンボンディング材であるクリアフィル トライエスボンドの理工学的特性について概説し、その臨床応用を図説しようと思う。

クリアフィル トライエスボンドの構成と接着手順について

現在のところ、レジンボンディング材に必要な要件として、歯質・スマエラ層の脱灰・溶解、機能性モノマーの歯質への浸透、浸透モノマーの重合の三

つが考えられ、これらの要件をワンボトルのレジン溶液で達成させる必要があるワンステップのレジンボンディングシステムにおいては、酸性機能性モノマーの性質、酸性環境下でも機能する触媒、さらに接着界面近傍から相分離を起こさず水分を揮発させる溶媒が、その接着性に大きな影響を与えることとなる。

クリアフィル トライエスボンドの基本的構成は、機能性モノマーとしてMDP、溶媒は水、エタノールであり、その他にジメタクリレート、マイクロフィラー、触媒よりなっている。

さらに、接着界面近傍から相分離を起こさず水分を揮発させる技術（MDテクノロジー）を導入している。また、このボンドのpHは2.7前後に設定されている。

使用手順は、形成された歯面にスポンジペレットによりトライエスボンド液を塗布した後20秒待って、比較的強い圧でエアブローを5秒以上行い、光照射を10秒行う。

塗布に際してボトルを振る必要もなく、接着操作にこれといった制約はない。まさに非常に簡単簡便な接着操作である。

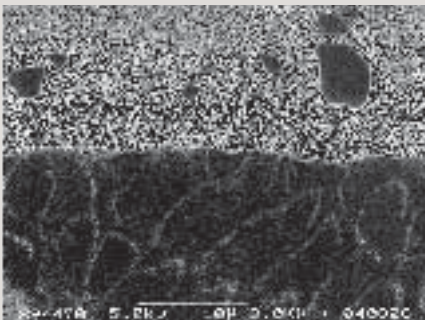


図1 トライエスボンドのヒトエナメル質とのアルゴンイオンエッチングを施した接合界面の様相のSEM像（×3,000）、上部は硬化したクリアフィルSTレジンであり、中層が硬化したトライエスボンド、下がエナメル質である。三つの部分の接合は緊密であり、ギャップなどの発生は全く認められなかった。

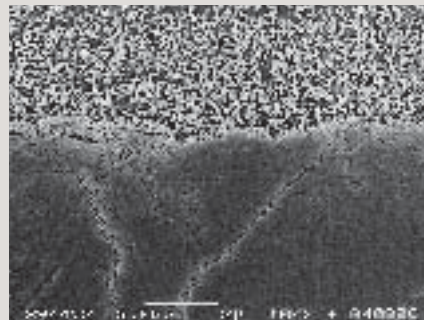


図2 トライエスボンドのヒトエナメル質とのアルゴンイオンエッチングを施した接合界面の様相のSEM像（×10,000）、硬化したトライエスボンドには配合されている微小なフィラーがみられ、微妙にエッチングされたエナメル質最表層とこのボンディング材がしっかり接合している様相が伺われる。

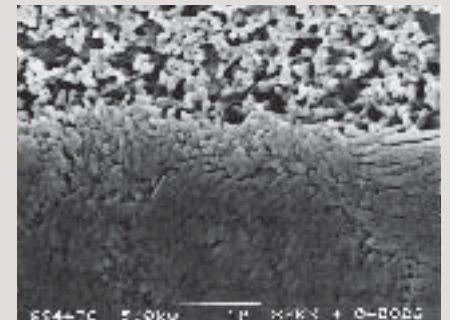


図3 トライエスボンドのヒトエナメル質とのアルゴンイオンエッチングを施した接合界面の様相のSEM像（×30,000）、エナメル小柱を構成しているアパタイトの結晶とボンディング材が緊密に結合している様相が見て取れる。

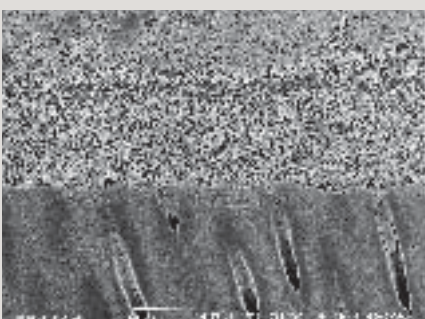


図4 トライエスボンドのヒト象牙質とのアルゴンイオンエッチングを施した接合界面の様相のSEM像（×3,000）、上部は硬化したクリアフィルSTレジンであり、中層が硬化したトライエスボンド、下が象牙質である。三つの部分の接合は緊密であり、ギャップなどの発生はエナメル質に対してと同様全く認められない。



図5 トライエスボンドのヒト象牙質とのアルゴンイオンエッチングを施した接合界面の様相のSEM像（×10,000）、硬化したトライエスボンドには配合されている微小なフィラーがみられ、下半分の象牙質と緊密に接合していることが判るものの、これまでのボンディング材に見られたようなレジン-象牙質ハイブリッド層はみられない。

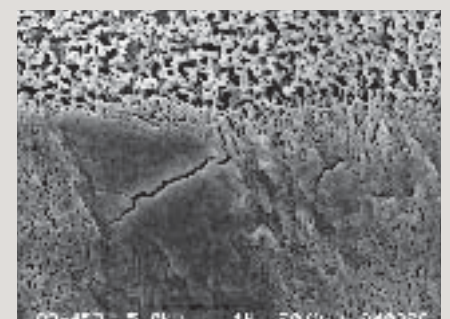


図6 トライエスボンドのヒト象牙質とのアルゴンイオンエッチングを施した接合界面の様相のSEM像（×20,000）、象牙質最表層はアルゴンイオンエッチングの影響もあっていささかポーラスな構造を示すものの、何等ハイブリッド様構造を示さずに、硬化したトライエスボンドと象牙質が一体化して結合している。

**クリアフィル トライエスボンド
の理工学的特性**

トライエスボンドの歯質に対する接着性能は、従来のクリアフィルメガボンドにほぼ匹敵し、ウシエナメル質、象牙質に対し約20MPaの値を示す。

最近では、マイクロテンサイル法で測定されることが多いが、コンポジットレジンにクリアフィルAP-Xを用いると、ヒト象牙質に対し、68.46MPaもの高い接着強さを示した。

また、金属、ポーセレン、エステニアに対してもメガボンド同様、それぞ

れプライマーを併用することにより30MPa前後の接着強さを示している。

いずれにしてもトライエスボンドの歯質接着性能は、現在のレジンボンディング材の中で最も高い値を示すものの一つといえよう。

図1～3に、トライエスボンドのヒトエナメル質とのアルゴンイオンエッチングを施した接合界面の様相をSEM観察したものを示す。

図1の上部は硬化したクリアフィルSTレジンであり、中層が硬化したトライエスボンド、下がエナメル質である。

三つの部分の接合は緊密であり、ギャップなどの発生は全く認められなかった。

図2に界面を10,000倍に拡大したものを示す。硬化したトライエスボンドには配合されている微小なフィラーがみられ、微妙にエッチングされたエナメル質最表層とこのボンディング材がしっかり接合している様相が伺われる。

さらに30,000倍に拡大した界面を図3に示す。エナメル小柱を構成しているアパタイトの結晶とボンディング材が緊密に結合している様相が見て取れる。

図4～7に、トライエスボンドのヒト

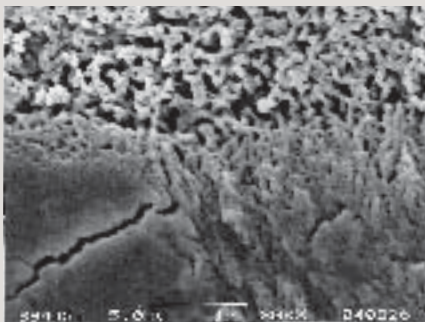


図7 トライエスボンドのヒト象牙質とのアルゴンイオンエッチングを施した接合界面の様相のSEM像(×30,000)、硬化したトライエスボンド(上部)のポリマー化した部分と象牙質最表層のコラーゲン構造が連結している様相が見られる。

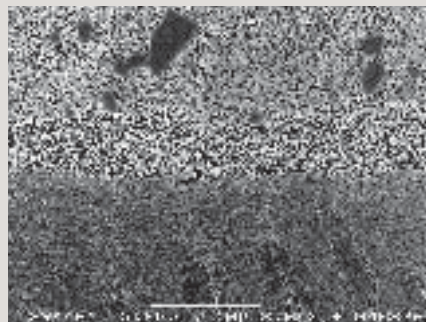


図8 トライエスボンドのヒトう蝕象牙質第二層とのアルゴンイオンエッチングを施した接合界面のSEM像(×3,000)、上部は硬化したクリアフィルSTレジンであり、中層が硬化したトライエスボンド、下がう蝕象牙質第二層である。象牙細管はう蝕結晶でほぼ閉鎖されている。三つの部分の接合は緊密であり、ギャップなどの発生は全く認められない。

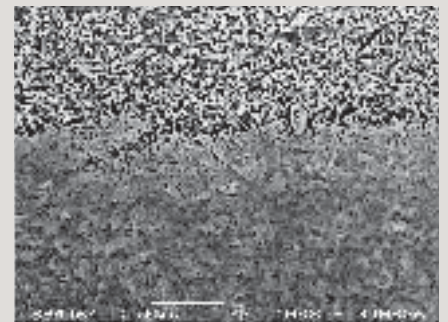


図9 トライエスボンドのヒトう蝕象牙質第二層とのアルゴンイオンエッチングを施した接合界面のSEM像(×10,000)、硬化したトライエスボンドには配合されている微小なフィラーがみられ、下半分の象牙質と緊密に接合していることが判るものの、これまでのボンディング材に見られたような比較的不均一な厚さを持ったレジン-う蝕象牙質ハイブリッド層はみられない。

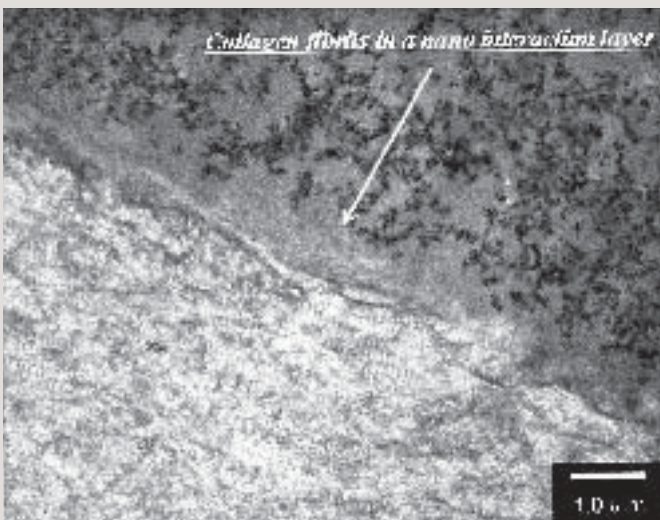


図10 トライエスボンドのヒト象牙質との未脱灰試料における接合界面のTEM像、右上半分が硬化したトライエスボンド、左下が象牙質である。硬化したトライエスボンドには配合されている微小なフィラーがみられ、象牙質には横紋構造を示すコラーゲン線維が観察される。SEM所見と同様にこれまでのボンディング材に見られたようなレジン-象牙質ハイブリッド層はみられない。

象牙質とのアルゴンイオンエッチングを施した接合界面の様相をSEM観察したものを示す。

図4の上部は硬化したクリアフィルSTレジンであり、中層が硬化したトライエスボンド、下が象牙質である。三つの部分の接合は緊密であり、ギャップなどの発生はエナメル質に対してと同様全く認められなかった。

図5に界面を10,000倍に拡大したものを示す。硬化したトライエスボンドには配合されている微小なフィラーがみられ、下半分の象牙質と緊密に接合していることが判るものの、これまでのボンディング材に見られたようなレジナー象牙質ハイブリッド層はみられない。

さらに20,000倍に拡大した界面を図6に示す。象牙質最表層はアルゴンイオンエッチングの影響もあっていささかポーラスな構造を示すものの、何等ハイブリッド様構造を示さずに、硬化したトライエスボンドと象牙質が一体化して結合している。

さらに拡大したものを図7に示す。硬化したトライエスボンド（上部）のポリマー化した部分と象牙質最表層のコラーゲン構造が連結している様相が見られる。すなわち、このトライエスボンドは、従来のボンディング材に考えられたようなハイブリッド層による接着ではなく、さらに大きな接着力を示す化学結合が生み出されている可能性

を示唆している。

図8、9にトライエスボンドのヒトう蝕象牙質第二層（う蝕検知液を用いて赤く染色される部位が除かれた部分）とのアルゴンイオンエッチングを施した接合界面の様相をSEM観察したものを示す。

図8の上部は硬化したクリアフィルSTレジンであり、中層が硬化したトライエスボンド、下がう蝕象牙質第二層である。象牙細管はう蝕結晶でほぼ閉鎖されている。

三つの部分の接合は緊密であり、ギャップなどの発生はエナメル質、象牙質に対してと同様全く認められなかった。

図9に界面を10,000倍に拡大したものを示す。硬化したトライエスボンドには配合されている微小なフィラーがみられ、下半分の象牙質と緊密に接合していることが判るものの、これまでのボンディング材に見られたような比較的不均一な厚さを持ったレジナーう蝕象牙質ハイブリッド層はみられない。

図10に、トライエスボンドのヒト象牙質との未脱灰試料における接合界面の様相をTEM観察したものを示す。

右上半分が硬化したトライエスボンド、左下が象牙質である。硬化したトライエスボンドには配合されている微小なフィラーがみられ、象牙質には横紋構造を示すコラーゲン線維が観察される。

SEM所見と同様にこれまでのボンデ

ィング材に見られたようなレジナー象牙質ハイブリッド層はみられない。

したがって現在のところ、我々はこの界面には非常に幅の狭いゾーンで化学結合を基本に持った接着が起きているものと考え、この部分をナノインターラクションレイヤーあるいはナノハイブリッド層と呼ぶことを提唱している。

以上より、今回市販されるトライエスボンドは、歯質に対し非常に高い接着強さを示し、それはSEMおよびTEM所見から認められた界面に形成された化学結合を基本に持った非常に幅の狭いゾーン（500ナノメートル前後）、すなわちナノインターラクションレイヤーあるいはナノハイブリッド層に拠るものと考えている。

クリアフィル トライエスボンドの臨床ステップ

図11～21に、右上顎犬歯歯頸部のクサビ状欠損に、トライエスボンドとクリアフィルSTコンポジットを用いて修復した症例を示す。

修復操作は非常に簡便かつスピーディに行われ、審美的な修復が完了したが、それよりも患者さんの驚きが大きかった。すなわち治療が余りにも早かったのである。

その他の症例を図22以降に示す。いずれも審美的な修復が完了し、患者さんの喜びが大きかった。



図11 右上顎犬歯歯頸部のクサビ状欠損の術前。



図12 通法に従って窩洞形成。



図13 窩洞清掃乾燥。



図14 トライエスボンドの塗布、20秒待つ。



図15 比較的強い圧のエアで溶媒を蒸散させる (5秒以上)。



図16 光照射、10秒。



図17 クリアフィルSTレジンペーストの填塞 (シェード：A3.5)。



図18 光照射、40秒。



図19 スーパーファインのダイヤモンドポイントによる仕上げ (FO-40FE, マニー社)。



図20 シリコンポイントによる研磨 (13S CA, マニー社)。



図21 修復完了。



図22 下顎前歯の3級の術前。



図23 窩洞完成。



図24 修復終了 (クリアフィルST, シェード：A3)。



図25 左上顎小白歯の2級の術前。



図26 窩洞完成。



図27 修復完了（クリアフィルAP-X、シェード：A3.5）。



図28 左下顎第二大臼歯1級の術前。



図29 窩洞完成、小窩裂溝のみで窩洞幅が狭いのでフロアブルレジンで修復。



図30 修復完了（クリアフィルフロー-FX、シェード：A2）。



図31 右上顎第二大臼歯1級の術前。



図32 窩洞完成、遠心部の小窩裂溝部分が窩洞幅が少々広いのでAP-Xレジンで修復。



図33 修復完了（シェード：A2）。

まとめ

今回開発市販されたクリアフィルトライエスボンドは、レジンボンディング材としては、まさにワンボトル・ワンステップであり、究極のボンディング材といえよう。

セルフエッチングレジンボンディング材は、日本で開発された数少ない歯科材料の一つであり、またさらに世界

の歯科臨床で広く用いられている日本で開発された数少ない歯科材料でもある。

著者は、約25年以上に亘って、レジンボンディング材について研究・臨床を行い、特にセルフエッチングレジンボンディング材に関しては、世界の中で指導的役割を果たしてきている。

この25年の感慨を持ってこの様な高

性能のレジンボンディング材が臨床において広く用いられ、人類の口腔健康の増進に役立つことを願って稿を閉じる。

参考文献

- 1) 宇野滋、吉田英史、杉崎順平、山田敏元：試作オールインワン・アドヒーズシステムSSB-200の歯質接着性の評価、接着歯学、22(3)：245～253, 2004.