

[臨 床]

Ga-Sn合金 (アドロイ-OH) による金属被着体
表面改質法の保存・補綴学領域への臨床応用と臨床成績

松田浩一, 大野弘機,* 日景 盛,**
原口克博, 坂口邦彦**

東日本学園大学歯学部歯科保存学第II講座
* 東日本学園大学歯学部歯科理工学講座
** 東日本学園大学歯学部歯科補綴学第II講座

Clinical application of Adlloy-OH
in conservative and prosthetic dentistry

Koichi MATSUDA, Hiroki OHNO*, Sakari HIKAGE**,
Katuhiko HARAGUCHI, and Kunihiko SAKAGUCHI**

Department of operative dentistry and endodontology, school of dentistry,
HIGASHI-NIPPON-GAKUEN UNIVERSITY
* Department of dental materials science, school of dentistry,
HIGASHI-NIPPON-GAKUEN UNIVERSITY
** Second department of prosthetic dentistry, school of dentistry,
HIGASHI-NIPPON-GAKUEN UNIVERSITY

(Chief: Prof. Koichi MATSUDA)
* (Chief: Prof. Hiroki OHNO)
** (Chief: Prof. Kunihiko SAKAGUCHI)

Abstract

Adlloy-OH was developed as a surface modification material for precious metal adherend. Excellent adhesion of dental adhesive materials to precious metal alloys is realized by the simple application of Adlloy-OH.

For dental clinical applications in the fields of conservative and prosthetic dentistry, Adlloy-OH was clinically tested in Higashi-Nippon-Gakuen University Dental Clinic in accordance with the guide lines designated by the Ministry of Public Welfare.

The clinical investigation of Adlloy-OH performed over more than 6 months showed the following results: (1) Good adaptability of casting to tooth was maintained. (2) Good occlusion of casting was maintained. (3) No subjective symptom appeared and objective

この論文の要旨は第17回日本歯科医学会総会(1991年10月27日)において発表した。
受付: 平成4年3月31日

symptoms were not observed. (4) There were no side effects. (5) Procedures and handling times were suitable for dental clinical applications.

The results show that Adlloy-OH is very effective in dental clinical applications.

Key words : Clinical application, Adlloy-OH, adhesion, precious metal alloys.

I. はじめに

歯質ならびに歯科用合金に対して強固に接着する4-METAを含むレジンが1978年に¹⁾, リン酸エステル系モノマーを含むレジンが1983年に開発され²⁾, 歯科医療に大きな変革をもたらしつつある。歯科用接着剤の開発によってもたらされる歯科治療における質的变化は, 次の2点である。1)健全な歯質の削除量を大幅に減少させることができる。健全な象牙質を保存することは, 歯髄保護に不可欠である。2)接着による修復物と歯質の一体化は, 辺縁封鎖性の向上と保持力の改善をもたらし, 2次齲蝕を抑制する。

これらの接着剤は, Ni-Cr合金やCo-Cr合金などの卑金属合金に対してある程度の接着性を示すが, 貴金属合金に対しては, 貴金属が本質的に化学的活性が低いため, ほとんど接着性を示さない。そこで, スズ電析法³⁾, SiO_xコーティング法 (シリコーター)⁴⁾, 高温酸化処理法⁵⁾など, 種々の合金表面処理法が開発された。しかし, これらのシステムは装置が非常に高価であるばかりでなく, 薬剤の保存期間が短く, しかも操作が繁雑である欠点があった。簡便で, 安全で, かつ安価な, そして一般歯科診療のチェアサイドでも行える貴金属合金のための表面改質法の出現が望まれていた。

歯科用貴金属合金に対して, 接着性レジンのみならずポリアクリル酸を液成分とするグラスアイオノマーセメントやポリカルボキシレートセメントにも極めて優れた接着性を発揮する被着金属表面の簡便な改質法が開発された⁶⁾。本改質法は, 液状のGa-Sn合金 (アドロイ-OHと

命名) を被着金属表面にこすり付けるだけの簡単な操作で, 被着体表面を接着性材料に対して強固な接着性を発揮する表面に改質できる。この改質法は, スズ電析法と同等の優れた接着強さと接着界面の耐水性を発揮することが報告されている⁷⁾。アドロイ-OHは毒性試験によって生物学的安全性が確認されている⁸⁻¹⁰⁾。また, 本改質法は, 保存学・補綴学領域への応用として, 厚生省の定める臨床試験を東日本学園大学歯学部附属病院 (治験総括歯科医師: 松田浩一教授) および長崎大学歯学部附属病院 (同: 熱田 充教授) で実施し, 臨床的に極めて有用であることが確認されている。本報告は, 本学において実施された臨床試験の結果をまとめたものである。

II. 試験方法

1. 被験者, 症例の種類および試験期間

被験者は, 東日本学園大学歯学部附属病院保存科, 補綴科に来院した年令19~66才, 平均年令37歳の男20名と女10名である。対象とした症例の種類は, 接着ブリッジ (接着スプリントを含む), 保持形態の十分でないインレー, アンレー, クラウン, コアー, テレスコープクラウン等貴金属合金で作製された修復物や補綴物である。

試験期間は, 平成2年9月1日から平成3年7月18日までである。なお, 臨床試験には修復学講座の医員8名, 冠橋義歯学講座の医員3名があたり, それら医局員が各々の患者に対する術前診査から予後観察までを行った。なお, 臨床試験に先だち患者から同意を得た。

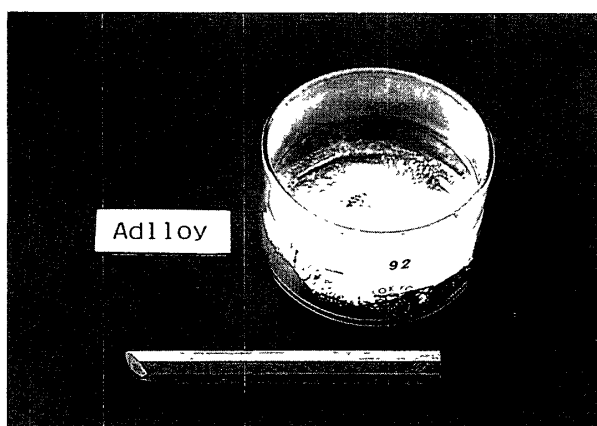


図1 アドロイ-OHとスズ棒

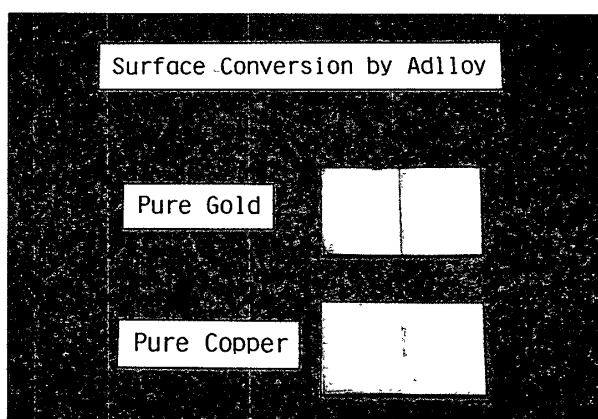


図2 アドロイ-OHで改質した純金と純銅の試験片，右半分が改質面

2. 使用材料

1) アドロイ-OH

アドロイ-OHは、Ga (75重量%)とSn (25%)の合金で、図1に示すように銀白色を呈している。液相点は50°C、固相点は20°Cである。25°Cでは、液体 (90%Ga-10%Sn)と固体 (純Sn)の混合物 (液体：固体=9：1)である。図2は、純金と純銅の試験片の半分をアドロイで改質した表面を示した。改質後は、金属表面は銀白色に変わる。

2) 合金の種類

使用した合金は、タイプII金合金と金銀パラジウム合金である。

3) 接着性材料

- (1) スーパーボンドC&B (同オペーク，同ライナーを含む)
- (2) パナビアEX (同オペークを含む)

(3) グラスアイオノマーセメント

3. 臨床術式

1) 修復物，補綴物の金属表面改質操作手順

- (1) 対象の修復物，補綴物の接着部位に圧搾空気を吹き付けて乾燥させた。
- (2) 次に接着部位にアルミナサンドブラスターを吹き付け，新鮮な合金表面を出した。
- (3) 先端を細くしたスズ棒にアドロイ-OHを付着させ，接着部位にまんべんなく，アドロイ-OHを塗布した。微細な凹凸部には先端の細いステンレス製のインスツルメントを用いてアドロイ-OHを塗布した。
- (4) 続いて，余分なアドロイ-OHを清浄なキムワイプを使用して除去した。はじめは銀白色のアドロイ-OHが紙に付着するが，数回除去すると灰色になる。
- (5) 紙が灰色になってから，ガラスビーズのサンドブラスターを吹き付け，さらに余剰のアドロイ-OHを除去した。この時，サンドブラスターのノズルの先端から接着部位を10cm位離して，20～30秒吹き付けると接着に適した改質表面が得られる。
- (6) 次に，圧搾空気でガラスビーズを吹き飛ばし，接着操作を行った。

2) 接着術式

スーパーボンドC&B，パナビアEX，あるいはグラスアイオノマーセメントを使用し，メーカー指示に従って接着した。

4. 診査時期および診査項目

診査・評価は，装着時から1週間後，1ヶ月後，6ヶ月経過時に患者をリコールし，1)適合度，2)咬合状態，3)自発痛，咬合痛，誘発痛などの自覚症状と剝離脱落などの他覚症状の有無，4)副作用，5)所要時間，6)有効度について行った。なお，所要時間については，通常行っているスズ電析法や高温加熱法と比較して，「ごく短い (100)」，「やや短い (80)」，「並 (60)」，「長い (40)」の4段階で評価した。また，有効

表1 アドロイ-OHの臨床試験成績

No	被験者 イニシャル	年	性	装着日	症 例		被験者 の同意	処 置 法				適合 度	咬合 状態	自覚症状		他覚症状		X線 所見	副 作用	評 価		担当 医
					部 位	1) 種類		合 金	2) 余剰 除去	3) 表面 処理	4) 接着 剤			装着 時	予後 観察	装着 時	予後 観察			5) 所要 時間	6) 有効 度	
1	Y. I.	34	男	2. 9. 1	6	B	口頭	金合金	L	F	I	良	良	有	無	無	無	無	無	60	80	K
2	H. O.	48	男	2. 9. 25	6	B	文書	金合金	L	F	I	良	良	有	無	無	無	無	無	60	100	I
3	A. S.	47	男	2. 9. 19	6	B	口頭	金バラ	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	80	100	H
4	S. J.	20	女	2. 9. 20	7	B	文書	金バラ	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	100	Y
5	T. H.	22	男	2. 9. 21	7	B	文書	金バラ	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	100	Y
6	Y. O.	46	女	2. 9. 27	⑤⑥⑦	A	口頭	金バラ	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	80	80	H
7	S. Y.	60	男	2.10. 2	6	B	口頭	金バラ	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	80	H
8	T. W.	55	男	2.10. 8	④⑤⑥⑦ *	A	口頭	金バラ	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	80	H
9	K. K.	40	男	2.10. 9	③②①	A	口頭	金バラ	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	80	S
10	Y. K.	23	男	2.10.17	③④⑤	A	口頭	金バラ	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	80	S
11	T. Y.	27	男	2.10.31	7	B	口頭	金合金	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	100	O
12	M. N.	35	男	2.11. 7	7	B	文書	金合金	L	なし	K	良	良	無	無	無	無	無	無	60	80	H
13	Y. S.	31	男	2.11. 9	7	B	文書	金合金	L	なし	K	良	良	無	無	無	無	無	無	60	100	O
14	H. T.	29	男	2.12. 5	7	B	文書	金合金	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	100	H
15	S. N.	66	男	3. 1. 24	5	B	文書	金バラ	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	100	M
16	K. G.	31	男	3. 2. 5	7	B	文書	金合金	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	100	H
17	H. A.	57	男	3. 2. 6	5	B	文書	金バラ	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	100	M
18	Y. Y.	19	女	3. 2. 20	7	B	文書	金合金	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	80	H
19	K. S.	59	女	3. 2. 26	⑧⑦⑥⑤	A	口頭	金バラ	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	80	60	H
20	T. T.	43	男	3. 2. 28	7	B	文書	金バラ	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	100	M
21	I. K.	32	男	3. 3. 14	5	B	文書	金合金	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	80	H
22	M. I.	28	女	3. 5. 20	4	B	文書	金合金	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	80	H
23	N. H.	31	女	3. 6. 1	7	B	文書	金合金	L	なし	K	良	良	無	無	無	無	無	無	60	100	H
24	S. N.	25	女	3. 6. 12	6	B	文書	金バラ	L	なし	K	良	良	無	無	無	無	無	無	60	80	H
25	H. T.	41	女	3. 6. 13	6	B	文書	金バラ	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	80	K
26	S. I.	44	男	3. 6. 27	5	C	文書	金バラ	L	F	I	良	良	無	無	無	無	無	無	60	100	M
27	K. M.	48	女	3. 6. 28	③②① 1 ②③	A	文書	金バラ	L	F	J	良	良	無	無	無	無	無	無	40	80	N
28	Y. K.	33	女	3. 7. 10	7	C	口頭	金合金	L	F	J	良	良	無	無	無	無	無	無	60	100	K
29	S. K.	20	男	3. 7. 11	7	B	文書	金バラ	L	F	J	良	良	無	無	無	無	無	無	80	100	Y
30	S. F.	25	男	3. 7. 11	5	B	口頭	金バラ	L	F	J	良	良	無	無	無	無	無	無	80	100	H

* : ④⑤⑥⑦のブリッジは、⑤と⑥の遠心根の欠損。

1) 症例の種類

- A : 接着ブリッジ (接着スプリントを含む)
 B : 保持形態が十分でないインレー、アンレー、クラウン
 C : その他 (保持形態が十分でないコア、テレスコープクラウン)

2) 余剰アドロイの除去法

- D : スリーウェーシリンジ
 E : スチームクリーナー
 L : サンドブラスター (ガラスビーズ)

3) 表面処理

- F : リン酸エッチング (クエン酸+FeCl₃も含む)
 G : プライマー併用
 H : ネオクリーナー併用
 なし

4) 接着剤

- I : スーパーボンドC&B (同オベーク、同ライナーDも含む)
 J : パナビアEX (同オベークも含む)
 K : その他 (グラスアイオノマーセメント)

度は、処置時の評価判定と6ヶ月後の経過観察結果を基に総合的な評価を行い、「極めて有効 (100)」、「有効 (80)」、「やや有効 (60)」、「どちらともいえない (40)」、「好ましくない (20)」の5段階で評価した。

III. 臨床試験結果

1. 症例の種類と症例数

- 1) 接着ブリッジ(スプリントも含む): 6 症例

- 2) 保持形態の十分でないインレー、アンレー、クラウン: 22 症例

- 3) 保持形態の十分でないコア、テレスコープクラウン: 2 症例

2. 合金の使用症例数

- 1) タイプII金合金: 12 症例
 2) 金銀パラジウム合金: 18 症例

3. 接着性材料の使用症例数

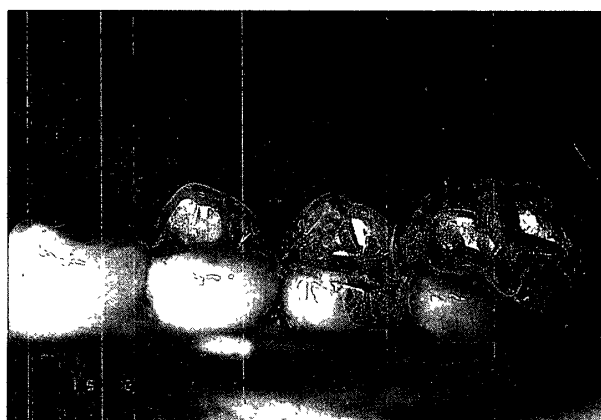
- 1) スーパーボンドC&B: 22 症例



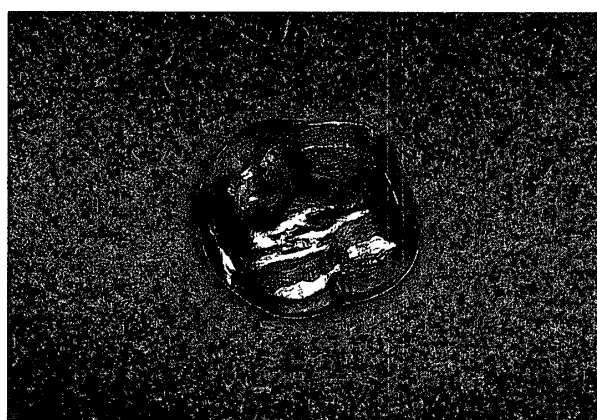
a



a



b



b

図3 インレー (5) が脱落した症例 (a) への応用。齶蝕象牙質を除去したが、ほとんど保持形態を付与せずにインレーを装着した (b)。1年以上経過した現在も異常なく維持されている。

2) パナビアEX：4 症例

3) グラスアイオノマーセメント：4 症例

4. 臨床成績

アドロイ-OH使用における6か月後の臨床評価を表1に示した。アドロイ-OHの評価は、次の通りである。

- 1) 適合性は良好であった。
- 2) 咬合状態は良好であった。
- 3) 自覚症状 (自発痛, 咬合痛, 冷水痛, 異和感), 他覚症状 (剝離, 破折, 脱落) はなかった。
- 4) 副作用はなかった。
- 5) 所要時間には, 特に問題はなかった。

以上を総合的に評価して臨床的に有効と判定した。

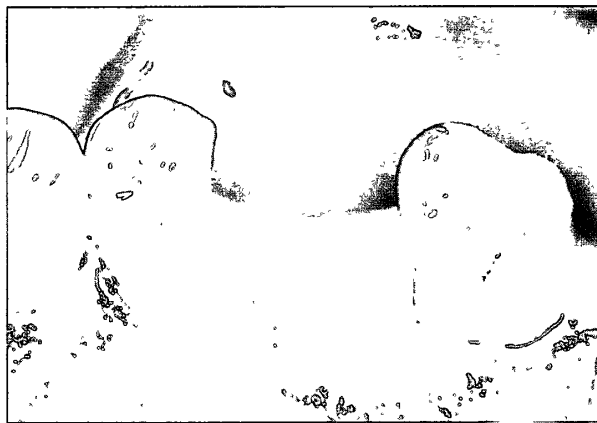


c

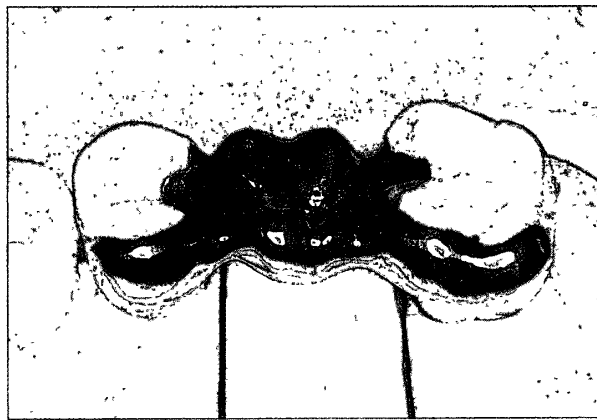
図4 インレー (6) が脱落した症例への応用。齶蝕象牙質を除去したが、ほとんど保持形態を付与していない (a)。修復物のアンレーの内面にアドロイ-OHを塗布 (b), 1年以上経過した現在も異常なく維持されている (c)。

5. 保存修復物への臨床応用例

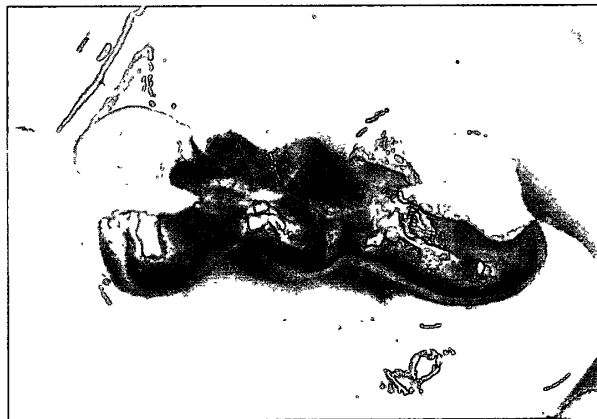
図3は、インレー (5) が脱落した症例にアドロイ-OHを応用した症例である。保存形態が十分でなく、窩底部に齶蝕象牙質が認められる (a)。齶蝕象牙質は除去したが、窩洞の保持形



a



b



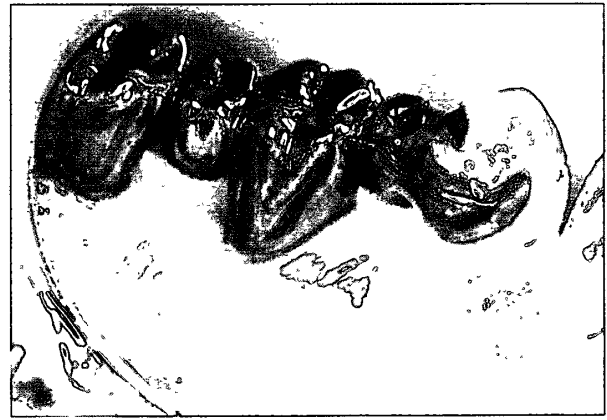
c

図5 1歯欠損のブリッジへの応用。歯質がほぼ完全に確保されている(a)。製作した接着性ブリッジ(b)。辺縁の余剰レジン十分に除去する前の装着時の状態(c)。6ヶ月後も良好に経過している。

態は十分ではない。インレー内面にアドロイ-OHを塗布後、接着性レジンのスーパーボンドC&B(クリアー)でインレーを装着した。1年以上経過しているが特に異常は認められない(b)。



a



b

図6 2歯欠損(④⑤⑥⑥⑦)のブリッジへの応用。左側第1小臼歯は齲蝕がなく(a)、接着性ブリッジの支台歯にした。6ヶ月経過後、異常は認められない(b)。

図4は、インレーと歯質の一部が破折して2次齲蝕(⑥)になった症例にアドロイ-OHを応用した例である。インレー除去後、齲蝕象牙質を除去したが、ほとんど保持形態を付与していない(a)。しかしエナメル質の接着面の確保は十分に行った。修復物のアンレーの内面にアドロイ-OHを塗布後(b)、接着性レジンのスーパーボンドC&B(オパーク・アイボリー)でアンレーを装着した。このアンレーは1年以上経過した現在も異常なく維持されている(c)。

6. 補綴物への臨床応用例

図5は、典型的な1歯欠損のブリッジ(⑤⑥⑦)の症例である。歯質がほぼ完全に確保されているので(a)、歯質削除量の少ない接着性ブリッジにすることにした(b)。この症例も通法

に従い接着性レジンのスーパースポンド（オペーク・アイボリー）で接着した。（c）は辺縁の余剰レジン十分に除去する前の装着時の状態を示す。この症例は6ヶ月以上良好に経過している。

図6は、2歯欠損（ $\overline{45667}$ ）に相当するブリッジの症例である。この症例の左側第1小臼歯は齲蝕がなく（a），接着性ブリッジの支台歯に適すると考え、アドロイ-OHを応用することとした。他の症例と同様に、アドロイ-OHを塗布した後、通法に従い接着性レジン（スーパースポンドC&B（クリアー））で接着した。この症例も6ヶ月経過後も異常は認められない（b）。

IV. 考 察

1. アドロイ-OHの臨床的評価

アドロイ-OHの塗布に要する時間を「並」と評価したのは30例中24例で80%と最も多く、長いとしたものは1例であった。疼痛や異和感などの自覚症状も特になくということ、被着金属表面にアドロイ-OHが処理され、歯質には接着性レジンが接着されるため、アドロイ-OHの歯質への直接的影響はほとんどないことを示している。また、剥離や脱落などの他覚症状も6ヶ月間の経過観察では見られなかった。これは、アドロイ-OHがスズ電析と同様、優れた接着界面の耐水性が実験的に明らかにされていること⁷⁾を臨床的にも証明したと考えることができる。スズ電析等のように特殊な装置を必要としない点、また、この方法の有効度評価で、「極めて有効」、または「有効」と答えたものの合計が93%であったことから、現在、臨床で使用されている他の方法よりも大いに有用な方法と考えられる。

2. アドロイ-OHによる金属表面改質法の特徴

アドロイで改質した合金表面を光電子分析法（ESCA）で分析した結果^{11,12)}によると、金合金

や金銀パラジウム合金などの貴金属合金では、合金表面にGaとSnを含む新たな合金層（数百nm）が形成されており、その合金層の表面に、極薄い（1～2 nm） Ga_2O_3 と SnO_2 の被膜が存在することが明らかにされている。一方、Ni-Cr合金、Co-Cr合金、18-8ステンレス鋼などの卑金属合金をアドロイで改質操作を行った場合は、GaとSnは合金化せず、Ga-Sn合金が下地の合金表面に単に付着した状態であった。

本改質法によって貴金属合金に対して接着性レジンが優れた接着性を発揮するのは、GaとSnを含む新しい合金層が貴金属合金表面に形成し、さらに合金表面に1～2 nmの極薄い Ga_2O_3 と SnO_2 の被膜が形成したことで接着性の劣る貴金属の効果を遮蔽するためと考えられる。Ni-Cr合金で改質効果を示さなかったのは、アドロイ-OHとNi-Cr合金が合金層を形成せず、合金表面にGaとSnの酸化物と金属状態の混合物が単に付着しているためと考えられた。

アドロイ-OHによる被着金属表面改質法は現在、実用化されている他の方法に比べて多くの利点を持っており、その特徴を挙げると次のようになる。①貴金属合金に有効である。②金属表面に改質の操作が極めて簡単で、短時間に出来る。③安定した高い接着強さが得られ、水中浸漬によっても接着界面の劣化はない。④改質処理に特別な専門知識を必要としない。⑤安価である。⑥材料の劣化がない。

今回の臨床試験の対象にはなっていないが、アドロイ-OHの金属床への応用¹³⁾と口腔内の金属冠にブラケットを接着させるための矯正歯科への応用¹⁴⁾に関する基礎的研究が進められている。

V. 結 論

今回、東日本学園大学歯学部附属病院において、アドロイ-OHの臨床試験を実施し、6ヶ月以上の臨床観察を行い、以下の結果を得た。

- 1) 適合性は良好であった。
- 2) 咬合状態は良好であった。
- 3) 自覚症状, 他覚症状はなかった。
- 4) 副作用はなかった。
- 5) 所用時間には問題なかった。

以上の結果より, アドロイ-OHは, 貴金属合金の表面改質材として臨床的に有用であることが示されたが, 本システムの臨床的価値を確実にするためには, さらに長期観察が必要であると考え。

文 献

1. 竹山守男, 樫淵信郎, 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. 小村育男, 植村富美子, 長瀬喜則, 山内淳一: 新規接着性セメントの特性, 第2回日本歯科理工学会講演集, 141-142, 1983.
3. 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, 補綴学雑誌, 28: 1023-1033, 1984.
4. R. M. Jena: Clinical Verification of the Silicoater Technique, dental-labor, 35: 1709-1715, 1987.
5. T. Tanaka, M. Atsuta, N. Nakabayashi, E. Masuhara: Surface Treatment of Gold Alloys for Adhesion, J. Prosthetic Dent., 60: 271-279, 1988.
6. 大野弘機: U. S. Patent No. 5,049,076, 日本特許出願番号63-153853
7. H. Ohno, Y. Araki, K. Endo: A New Method for Promoting Adhesion between Precious Metals and Dental Adhesive, J. Dent. Res., 印刷中, 1992.
8. 日景 盛, 大野弘機, 坂口邦彦, 飯塚恵文: 金属表面改質材 アドロイ-OH (Ga-Sn合金) の細胞毒性, 第1報 アドロイ-OH溶出物とその毒性, 補綴学雑誌, 35: 1053-1059, 1991.
9. 日景 盛, 大野弘機, 坂口邦彦, 飯塚恵文: 金属表面改質材 アドロイ-OH (Ga-Sn合金) の細胞毒性, 第2報 純金板表面に応用したアドロイ-OHの細胞毒性, 補綴学雑誌, 36: 64-68, 1992.
10. 松井聡子, 猿田 峻, 松本仁人, 日景 盛, 中出修, 賀来 享, 遠藤一彦, 相良昌宏, 大野弘機: アドロイ-OH (Adlloy-OH) の経口投与によるラットの成長と齲歯発生, 東日本歯学雑誌, 9: 47-54, 1990.
11. H. Ohno: A New Conversion Method of Metal Surface for Resin Bonding —Conversion Effects for Pure Metals in Dental Precious Metal Alloys—, Dentistry in Japan, 27: 101-108, 1990.
12. H. Ohno, Y. Araki, K. Endo: ESCA Study on Dental Alloy Surfaces Modified by Ga-Sn Alloy, J. Dent. Res., 印刷中, 1992.
13. 長尾浩美, 山田次郎, 石島 勉, 平井敏博, 大野弘機: 接着性レジンの貴金属床への応用——Ga-Sn合金 (Adlloy) による被着金属表面改質法とSn電析法の接着性の比較——, 補綴学雑誌, 36: 108-115, 1992.
14. 千枝一美, 大野弘機, 石井英司: 口腔内に装着した金属冠に対する矯正用ブラケットのダイレクトボンデング——Ga-Sn合金 (Adlloy) による被着金属改質法——, 日矯歯誌, 50: 325-335, 1991.