

学 位 論 文

有機硫黄化合物含有プライマーが
間接修復用コンポジットレジンと
金銀パラジウム合金との接着に及ぼす影響

氏名 今井 秀行

広島大学大学院医歯薬保健学研究科口腔健康科学専攻

(主任指導教員 二川 浩樹)

2014 年度

目次

<序論>	・・・P. 2
<本論>	
1. 材料および方法	
1-1. せん断接着試験	・・・P. 4
1-2. X線光電子分光分析	・・・P. 7
2. 結果	
2-1. せん断接着試験	・・・P. 8
2-2. X線光電子分光分析	・・・P. 10
3. 考察	・・・P. 11
<参考文献>	・・・P. 14
<謝辞>	・・・P. 20
<表および図>	・・・P. 21

<序 論>

間接修復用コンポジットレジン(以下,コンポジットレジン)は,レジン前装冠,コンポジットレジンクラウンおよび補綴装置構成要素の材料として広く用いられている.コンポジットレジンの耐摩耗性¹⁾,硬さ²⁾,色調安定性³⁻⁵⁾などの諸性質は,モノマーおよびフィラーの新規開発に伴い改善されている.一方,レジン前装冠の前装材とフレームの接着強さは,陶材の金属に対する焼付強さよりも低いと考えられている.コンポジットレジンと金属との間に十分な接着強さが得られない場合,前装部の破折,着色などの原因となることが報告されている⁶⁻⁸⁾.

コンポジットレジンと貴金属の接着強さの改善に関する初期の研究では,金属フレームにスズ電析を施し,表面を改質し,4-methacryloyloxyethyl trimellitate anhydride (4-META)^{9,10)}や 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP)^{7,10)}などの接着性モノマーを用いた報告がなされている.このようなカルボン酸誘導体,リン酸エステルなどのモノマーは元来,非貴金属合金¹¹⁾,金属酸化物¹²⁾,エナメル質¹³⁾および象牙質¹⁴⁾への接着に効果的であることが報告されている.

一方,コンポジットレジンと金属の接着に際し,金属表面にシリカコーティング処理を施し,改質された表面に対してシランカップリング剤を用いる方法が提唱されている¹⁵⁻¹⁷⁾.さらに,銅のコーティングに用いるビニルモノマーとして,6-(4-vinylbenzyl-*n*-propyl)- amino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol, -dithione tautomer (VTD)が報告された¹⁸⁾.また,VTDを含むプライマーと4-META系オペークレジンの併用により,コンポジットレジンと貴金属合金との接着強さが改善された¹⁹⁾.その後開発された6-methacryloyloxyhexyl 2-thiouracil-5-carboxylate (MTU-6)を含むプライマーは,コンポジットレジンと

貴金属合金の接着耐久性向上に有効であることが報告された²⁰⁾。

日本では、健康保険適用の補綴装置に金銀パラジウム合金が広く用いられている。少数歯の欠損補綴においては、接着ブリッジによる処置が健全歯質への侵襲が少ないと考えられているが、臨床成績は歯質と合金との接着の成否に影響される。貴金属の接着には有機硫黄化合物(VTD, MTU-6)を含むプライマーの使用が推奨されている^{10,21-27)}。ここ10年の間に、アルミナブラスト処理と貴金属用プライマーを適用した接着ブリッジの長期臨床成績が多く報告されている²⁸⁻³³⁾。

有機硫黄化合物を含むプライマーは、元素金属の中では金、銀、白金、パラジウムなどの貴金属合金および銅の接着に有効であることが報告されている³⁴⁻³⁶⁾。硫黄化合物のうち、VTDについては金属への吸着を分析した報告³⁷⁻³⁹⁾があるが、その他の化合物については報告されていない。

コンポジットレジンと金属との接着は、種々の要因によって影響を受けることが報告されており^{20,40-44)}、前装冠による治療効果を高めるためには、コンポジットレジンと金属との強固で耐久性の高い接着が求められている。過去の報告において、トリ-*n*-ブチルホウ素(TBB)を重合開始剤とするレジンには有機硫黄化合物を含むプライマーと併用した場合、接着効果が高くなることが報告されている¹⁹⁾。一方、光重合型コンポジットレジンと金属との接着においては、有機硫黄化合物を含むプライマーによる接着システムには性能改善の余地が残されている²⁰⁾。

そこで本研究は、コンポジットレジンと金銀パラジウム合金の接着における有機硫黄化合物含有プライマーの処理効果を評価することを目的とした。さらに、一部の化合物については、モノマーの合金表面への吸着挙動を分析し、接着機構を推定する基礎的知見を得ることを目的とした。

<本 論>

1.材料および方法

1-1. せん断接着試験

本研究に使用した材料を Table 1 に示す.

金銀パラジウム合金は, 銀 46%, パラジウム 20%, 銅 20%, 金 12% で構成されるキャストウエル M.C.12 (ジーシー) を使用した. 各種プライマーに含まれる接着性モノマーとして, アロイプライマー (以下, AP, クラレノリタケデンタル) にはリン酸エステル(MDP)とトリアジンジチオンおよびトリアジンジチオール互変異性体(VTD), エステニアオペークプライマー (以下, EP, クラレノリタケデンタル) にはリン酸エステル(MDP), メタルリンクプライマー (以下, ML, 松風) にはジスルフィド化合物(10-MDDT)とホスホン酸(6-MHPA), メタルフォトプライマー (以下, MP, 松風) にはカルボン酸(4-AET), メタルタイト (以下, MT, トクヤマデンタル) にはチオン化合物(MTU-6, Fig. 3), ユニバーサルプライマー (以下, UV, トクヤマデンタル) にはチオン化合物(MTU-6)とカルボン酸誘導体(MAC-10), モノボンドプラス (以下, MB, Ivoclar Vivadent) にはリン酸エステル(MDP), V プライマー (以下, VP, サンメディカル) にはトリアジンジチオンおよびトリアジンジチオール互変異性体(VTD)が含有されている. オペークレジン (ソリデックス, A3O, 松風) はウレタンジメタクリレート(UDMA), ガラスフィラー, 有機複合フィラーおよび光重合開始剤で構成され, コンポジットレジン (ソリデックス, A3B) はウレタンジメタクリレート(UDMA), ウレタンジアクリレート(UDA), 無機フィラー53% (53%のうち78%がジルコニアシリケート) および光重合開始剤で構成される.

被着体として, 金銀パラジウム合金試料を作製した. 被着体は, 直径 10 mm, 厚さ 2.5 mm の円柱状のパターンをクリストバライト埋没材 (イデアベストマイクロ, ジーシー) にて埋没後, 電気炉にてパターンの焼却を行い, 無酸素吸引加圧方

式鑄造機(アルゴンキャスターAE, 松風)により金銀パラジウム合金を用いて鑄造した。鑄造後の試料に硬化熱処理を行い, 耐水研磨紙(#600)にて研削し, アルミナブラスト処理を施したものを金銀パラジウム合金試料とした。その後, AP, EP, ML, MP, MT, UV, MB および VP の計 8 種類の各プライマーを製造者指示の方法にて金属試料表面に塗布した。またプライマー未処理の条件を比較対照群とし試料数は, 各処理条件 11 個とした。接着面は直径 5 mm の円形に規定した。その後, オペークレジン[®]を 2 回塗布し, 光重合器(ソリディアイト, 松風)を用い, それぞれ 180 秒間重合を行った。オペークレジン重合後, ステンレス鋼製リング(SUS303, 内径 6 mm, 高さ 2 mm)を配置し, リング内にコンポジットレジンを充填し, その上部を空気を遮断するため透明ポリエステルマトリックステープ(3M ESPE)で覆った。さらに透明ポリエステルマトリックステープ上にガラス板を置き上面加圧(5 N, 10 秒間)後, ガラス板を外し, 光重合を 180 秒間行った。

重合後の試料は, 37°C精製水中に 24 時間浸漬した。水中 24 時間保管後の試料を熱サイクル 0 回とし, この後 5°Cと 55°Cの水中に 1 分間ずつ交互に 20,000 回浸漬した試料を熱サイクル 20,000 回と表示した。各試料を治具に装着し, 万能試験機(Type 5567, Instron)を用いて, せん断荷重を加えた。クロスヘッドスピードは 0.5 mm/min とし, 最大荷重を接着面積で除した値をせん断接着強さとした。実験方法のフローチャート, せん断接着試験模式図を Fig. 1, Fig. 2 に示した。

せん断試験の結果に対し, 統計学的検討として最初に Kolmogorov-Smirnov 検定(GraphPad Prism 6, GraphPad Software)を行った。この検定結果をもとに, ノンパラメトリック検定である Kruskal-Wallis 検定(GraphPad Prism 6)を採用した。さらに Kruskal-Wallis 検定の結果をもとに, 各プライマー群およびプライマー未処理群の結果に対して, Dunn 多重比較検定(GraphPad Prism 6)を用い

て有意水準, $\alpha = 0.05$ で統計処理を行った.

せん断接着試験後, 金銀パラジウム合金破断面を光学顕微鏡 (8×, SZX9, オリンパス) で観察し, 金銀パラジウム合金とコンポジットレジン界面での破壊を界面破壊 (A), 界面破壊とレジン内部での凝集破壊の混合型である破壊を混合破壊 (CA) と表示した. また, 凝集破壊面積率について, 画像解析および測定ソフトウェア (LM eye, レーザーテック) を使用し, 次式を用いて算出した.

$$\text{凝集破壊面積率 (\%)} = \text{凝集破壊面積 (mm}^2\text{)} \times 100 / \text{接着面積 (19.63 mm}^2\text{)}$$

せん断接着試験後の試料の一部については, 走査電子顕微鏡 (SEM, S-4300, 日立ハイテクノロジーズ) を用い, 加速電圧 15 kV の条件で観察を行った.

1-2. X線光電子分光分析(XPS)

プライマー処理ありとプライマー処理なしの金銀パラジウム合金試料に対し、X線光電子分光分析(XPS, AXIS-HS, Kratos Analytical)を行った。

試料表面は、1) #600 の耐水研磨紙にて研削、2) #600 の耐水研磨紙で研削後、MT にて表面処理、3) #600 の耐水研磨紙で研削し、アルミナブラスト後、MT にて表面処理、の計 3 条件とした。全ての試料は XPS 分析の前にアセトン(シグマアルドリッチジャパン)で 3 回洗浄した。なお MT に含まれる MTU-6 の構造式を Fig. 3 に示した。

X線源(mono-Al-K α)は 150 W とし、環境を 10^{-7} Pa の真空度とした。試料の表面を分析するために、ワイドスキャン分析(0-1,200 eV)を行った。MTU-6 に由来する硫黄と窒素およびその他の主な元素の主ピーク付近(Cu 2*p*, O 1*s*+Pd 3*p*, N 1*s*, Ag 3*d*, Pd 3*d*+Au 4*d*, C 1*s*, S 2*p*, Al 2*s*, Au 4*f*)については高分解能のナロースキャン分析を行った。

ワイドスキャン分析とナロースキャン分析における分光器の光電子の取り込み角度を 90° とし、パスエネルギー 80 eV にて測定した。

[Au], [S]および[N]は以下の式から計算した。

[Au]の原子濃度(%)=[Au 4*f*]の強度ピーク×100 / 選択したすべての特定元素の強度ピークの合計

[N]/ [S]比を得るために各条件につき 10 回測定し、平均値を算出した。

2. 結果

2-1. せん断接着試験

接着強さ

せん断接着強さ試験の3条件(熱サイクル20,000回負荷後のVP, MPおよびUP)は, Kolmogorov-Smirnov 検定の結果, 正規分布を示さなかった. そのため熱サイクル0回および20,000回負荷後のせん断接着強さについて, ノンパラメトリック検定法であるKruskal-Wallis 検定およびDunn 多重比較検定を用いて分析した. Kruskal-Wallis 検定の結果, χ^2 値は熱サイクル0回において40.39, 熱サイクル20,000回負荷後において72.22であった. 熱サイクル前後のせん断接着強さについて, p 値は, 0.01 未満であった. 熱サイクル前後のせん断接着強さの結果について, Kruskal-Wallis 検定の結果に基づきDunn 多重比較検定を用いて分析を行った.

せん断接着強さの結果を Table 2 に示した. 熱サイクル0回負荷において, せん断接着強さの中央値は6.7 MPa から15.8 MPa の範囲であった. 各処理条件のうち最も高い中央値を示したのはMTの15.8 MPa, 次いでML, 14.7 MPa, UP, 13.8 MPa, MP, 13.4 MPa, EP, 13.0 MPa, AP, 12.7 MPa, UV, 12.0 MPa, VP, 8.9 MPa, の順で減少し, MBの6.7 MPa が最も低い値を示した.

熱サイクル20,000回負荷後において, せん断接着強さの中央値は0.2 MPa から8.8 MPa の範囲であった. 各処理条件のうち最も高い中央値を示したのはMTの8.8 MPa, 次いでML, 6.5 MPa, MB, 3.8 MPa, EP, 2.4 MPa, UV, 2.0 MPa, VP, 1.4 MPa, AP, 1.0 MPa, MP, 0.3 MPa の順で減少し, UPの0.2 MPa が最も低い値を示した. また, 熱サイクル前後のせん断接着強さの比は, 3.6%から56.1%の範囲であった.

破壊様式と凝集破壊面積率

破壊様式と凝集破壊面積率を Table 3 に示した。熱サイクル 0 回負荷時において、凝集破壊面積率は、最大 53.6%(UV)、最小 2.0%(AP)であった。熱サイクル 20,000 回負荷後において、凝集破壊面積率は 0 %(UP, AP)から 7.9%(MT)の範囲であった。混合破壊(CA)は、熱サイクルの負荷により減少した。

電子顕微鏡所見

アルミナブラスト後の金銀パラジウム合金表面を Fig. 4 に示す。研削後の条痕に比して、アルミナブラスト処理後は微細な凹凸のある表面性状を呈した。熱サイクル 20,000 回負荷後のせん断接着試験後における MT, UV の破断面を Fig. 5(MT)および Fig. 6(UV)に示す。アルミナサンドブラスト後の金銀パラジウム合金表面(Fig. 4)と同様の表面性状が UV の破断面(Fig. 6)において観察された。MT の破断面(Fig. 5)において、コンポジットレジンの残渣と思われる付着物が観察された。

2-2. X線光電子分光分析(XPS)

X線光電子分光分析(XPS)装置を用いて,高分解能分析により,試料表面の銀,パラジウム,銅,金,窒素および硫黄を識別した.元素を可及的に定量化するため,Cu 2*p*, O 1*s*+Pd 3*p*, N 1*s*, Ag 3*d*, Pd 3*d*+Au 4*d*, C 1*s*, S 2*p*, Al 2*s* および Au 4*f*のピークを分析した.

金銀パラジウム合金試料表面(control),金銀パラジウム合金表面をMTにて処理した試料表面および金銀パラジウム合金表面をアルミナブラスト後,MTにて表面処理した試料表面のワイドスキンスペクトルをFig. 7に示す.金銀パラジウム合金試料をアルミナブラスト後,MTで表面処理した試料のスペクトルは,銅,銀,金およびパラジウムの強度ピークの有意な減少を示した.

窒素元素のN 1*s*のナロースキンスペクトルをFig. 8に示す.金銀パラジウム合金にMTで表面処理した試料において,Nの結合強度のピークが検出された.硫黄元素のS 2*p*のナロースキンスペクトルをFig. 9に示す.同様に,金銀パラジウム合金にMTで表面処理した試料において,Sの結合強度のピークが検出された.

原子濃度の分析結果をTable 4に示した.原子濃度の結果から,[Au]の減少と[S]および[N]の増加が明らかとなった.さらに,MTで処理された試料中の[N]:[S]の比率は約2:1であった.

3. 考 察

本研究においては、コンポジットレジンと金銀パラジウム合金の接着における有機硫黄化合物含有プライマーの処理効果について、接着耐久試験と合金の表面分析により評価した。

接着耐久性については、MT および ML は、その他の条件と比して有意に高い値を示した。MT はチオン化合物である MTU-6 を、ML はジスルフィド化合物である 10-MDDT を含んでいる。このことは、本研究の範囲内において、MTU-6 または 10-MDDT を含む2種のプライマー (MT と ML) がコンポジットレジン (ソリデックス) と金銀パラジウム合金との接着に有効であることを示している。山下ら³⁶⁾は、トリアジンジチオン系モノマー (VTD) を含有するプライマー AP と VP は、TBB を重合開始剤とするレジンと金銀パラジウム合金との接着に有効であったことを報告している。また、鈴木ら³⁸⁾は、ラマン分光分析により VTD と金、銀および銅の接着機構を解析し、VTD が金属表面に吸着していることを報告している。しかしながら、AP または VP で表面処理した金属の接着耐久性は、本研究においては必ずしも高い接着強さを示さなかった。この結果は、異なる材料を用いた過去の報告^{23,24,36,41)}とも一致するものである。

光重合型レジンと TBB 重合型レジンの接着を比較すると、前者に対しては VTD 含有プライマーの処理効果は劣っていることが予測された。その理由として、1) VTD の重合性官能基はビニル基であり、レジン組成物中のメタクリロイル基との共重合性が劣る可能性があること、2) ビニル基とメタクリロイル基が共重合するとしても、重合開始剤の供給量という観点からは、TBB 系の方が光重合系よりも多いこと、などが考えられる。この推論によれば、VTD のチオキソ基相当部が金属面に吸着³⁸⁾したとしても、もう片方の末端である重合性官能基の反応性が低いと、接着耐久性も低くなる可能性がある。しかしながら、重合性官能基

の重合挙動については本研究では解析しておらず、この推論を検証することは今後の課題である。

熱サイクル 20,000 回負荷後において、コンポジットレジンと金銀パラジウム合金の接着強さはすべての条件で 10 MPa 未満であった。これらの結果は、熱サイクル負荷後も 10 MPa を超えることが望ましい、との期待値⁴¹⁾よりも低かった。このように低い値を生じた理由の一つとして、接着界面においてコンポジットレジンに重合収縮が発生し、このためコンポジットレジンが金属から剥離したのではないかと考えられた。凝集破壊面積率の低い値はこのことを反映していると思われる。この対策として、松本らは、低強度の光を長時間照射することにより、コンポジットレジンと金銀パラジウム合金とのせん断接着強さを高めることができると報告している⁴²⁾。従って、歯科技工の現場においては、前装材料のレイヤリングにおいて、中間重合器を採用し、最終重合に高い光エネルギーの重合器を使用することが必要と思われる。

次に金銀パラジウム合金の表面分析について考察する。VTD については、金属への吸着について分析を行った報告³⁷⁻³⁹⁾がある。しかし、その他の有機硫黄化合物の接着機構についての報告は、見あたらなかった。そこで、本研究において MT 処理と未処理の試料について金銀パラジウム合金表面を XPS ワイドスキャンで分析したところ、MT 処理後の結合強度のピークが低い値であった (Fig. 7)。その結果、MT 処理により金銀パラジウム合金試料がプライマー未処理の金銀パラジウム合金表面とは異なる状態であることを確認し、このような表面組成の変化が接着強さに影響したことが一因であると考えられた。

さらに試料を XPS ナROWSキャンで分析したところ、MT で処理した金銀パラジウム合金試料については、アセトンで洗浄した後も試料表面に硫黄および窒素のピークが検出された。MT には、チオウラシル環の構造を有する MTU-6 が含

まれる. MTU-6 の分子式は $C_{15}H_{20}N_2O_5S$ であり, 窒素と硫黄の元素比率は 2:1 である. 一方, 金銀パラジウム合金の表面分析によれば, [N]/[S]の比率は概ね 2:1 であった. 以上の結果は, MT を塗布した後アセトンで洗浄したとしても, MTU-6 が金銀パラジウム合金表面に吸着し, 接着に寄与していることを示唆するものである. なお, UV においては MTU-6 が含まれているが, 接着耐久性に関して MT と UV 間に有意差が認められた. このことは, UV 中の MTU-6 以外のモノマーが MTU-6 の効果を阻害している可能性があると考えられる.

本研究の範囲において, チオン(MTU-6)およびスルフィド(10-MDDT)を含むプライマーでの表面処理は, 金銀パラジウム合金とコンポジットレジンとの接着において有効であることが明らかになった. また, MTU-6 についてはプライマーの塗布により金銀パラジウム合金の表面に吸着し, 洗浄によっても脱離せず, 結合していることが示唆された.

<参考文献>

- 1) Santing HJ, Kleverlaan CJ, Werner A, Feilzer AJ, Raghoobar GM, Meijer HJ. Occlusal wear of provisional implant-supported restorations. Clin Implant Dent Relat Res 2013 Apr 17. doi: 10.1111/cid.12072.
- 2) Nishimaki M. Depth of cure and hardness of indirect composite materials polymerized with two metal halide laboratory curing units. J Oral Sci 2012; 54: 121-125.
- 3) Ayano M. Changes in chroma of two indirect composite materials polymerized with different polymerization systems. J Oral Sci 2012; 54: 349-354.
- 4) Imai H, Koizumi H, Sasaki K, Matsumura H. The influence of polymerization conditions on color stability of three indirect composite materials. J Oral Sci 2013; 55: 51-55.
- 5) Jain V, Platt JA, Moore K, Spohr AM, Borges GA. Color stability, gloss, and surface roughness of indirect composite resins. J Oral Sci 2013; 55: 9-15.
- 6) Bergman B, Nilson H, Andersson M. Dentacolor as veneering material for titanium. A clinical evaluation after 51-72 months. Swed Dent J 1994; 18: 25-28.
- 7) Matsumura H, Nakamura M, Tanoue N, Atsuta M. Clinical evaluation of an urethane tetramethacrylate-based composite material as a prosthetic veneering agent. J Oral Rehabil 2000; 27: 846-852.
- 8) Tanoue N, Mori S, Sugawara H, Matsumura H, Koizumi H. One-year

- clinical evaluation of anterior composite veneered restorations made of the Solidex composite and silver-palladium-copper-gold alloy. *Int Chin J Dent* 2006; 6: 105-109.
- 9) Matsumura H, Kawahara M, Tanaka T, Atsuta M. Surface preparations for metal frameworks of composite resin veneered prostheses made with an adhesive opaque resin. *J Prosthet Dent* 1991; 66: 10-15.
 - 10) Minami H, Tanaka T. History and current state of metal adhesion systems used in prosthesis fabrication and placement. *J Oral Sci* 2013; 55: 1-7.
 - 11) Tanaka T, Nagata K, Takeyama M, Atsuta M, Nakabayashi N, Masuhara E. 4-META opaque resin--a new resin strongly adhesive to nickel-chromium alloy. *J Dent Res* 1981; 60: 1697-1706.
 - 12) Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, Kobayashi T. Current status of zirconia restoration. *J Prosthodont Res* 2013; 57: 236-261.
 - 13) Fukegawa D, Hayakawa S, Yoshida Y, Suzuki K, Osaka A, Van Meerbeek B. Chemical interaction of phosphoric acid ester with hydroxyapatite. *J Dent Res* 2006; 85: 941-944.
 - 14) Miyazaki M, Tsujimoto A, Tsubota K, Takamizawa T, Kurokawa H, Platt JA. Important compositional characteristics in the clinical use of adhesive systems. *J Oral Sci* 2014; 56: 1-9.
 - 15) Naegeli DG, Duke ES, Schwartz R, Norling BK. Adhesive bonding of composites to a casting alloy. *J Prosthet Dent* 1988; 60: 279-283.
 - 16) Schneider W, Powers JM, Pierpont HP. Bond strength of composites to etched and silica-coated porcelain fusing alloys. *Dent Mater* 1992; 8: 211-215.

- 17) Vojvodic D, Predanic-Gasparac H, Brkic H, Celebic A. The bond strength of polymers and metal surfaces using the 'silicoater' technique. *J Oral Rehabil* 1995; 22: 493-499.
- 18) Mori K, Nakamura Y. Study on triazine thiols V Polymerization of 6-(4-vinylbenzylpropyl)amino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol on copper plates and their corrosion resistance. *J Polym Sci Polym Lett Ed* 1983; 60: 279-283.
- 19) Atsuta M, Matsumura H, Tanaka T. Bonding fixed prosthodontic composite resin and precious metal alloys with the use of a vinyl-thiol primer and an adhesive opaque resin. *J Prosthet Dent* 1992; 67: 296-300.
- 20) Matsumura H, Shimoe S, Nagano K, Atsuta M. Effect of noble metal conditioners on bonding between prosthetic composite material and silver-palladium-copper-gold alloy. *J Prosthet Dent* 1999; 81: 710-714.
- 21) Matsumura H, Kamada K, Tanoue N, Atsuta M. Effect of thione primers on bonding of noble metal alloys with an adhesive resin. *J Dent* 2000; 28: 287-293.
- 22) Antoniadou M, Kern M, Strub JR. Effect of a new metal primer on the bond strength between a resin cement and two high-noble alloys. *J Prosthet Dent* 2000; 84: 554-560.
- 23) Matsumura H, Atsuta M, Tanoue N. Evaluation of two thione primers and composite luting agents used for bonding a silver-palladium-copper-gold alloy. *J Oral Rehabil* 2002; 29: 842-846.
- 24) Koishi Y, Tanoue N, Yanagida H, Atsuta M, Nakamura M, Matsumura H. Evaluation of 2 thione primers and 3 resin adhesives for

- silver-palladium-copper-gold alloy bonding. *Quintessence Int* 2006; 37: 395-399.
- 25) Yamashita M, Koizumi H, Ishii T, Furuchi M, Matsumura H. Evaluation of thiouracil-based adhesive systems for bonding cast silver-palladium-copper-gold alloy. *J Oral Sci* 2010; 52: 405-410.
- 26) Shimizu H, Kawaguchi T, Takahashi K, Takahashi Y. Evaluation of bonding behavior of silver-tin-zinc-indium alloy to adhesive luting cements. *Eur J Prosthodont Restor Dent* 2010; 18: 185-188.
- 27) Minami H, Murahara S, Suzuki S, Tanaka T. Effects of metal primers on the bonding of an adhesive resin cement to noble metal ceramic alloys after thermal cycling. *J Prosthet Dent* 2011; 106: 378-385.
- 28) Shimizu H, Takahashi Y. Retainer design for posterior resin-bonded fixed partial dentures: a technical report. *Quintessence Int* 2004; 35: 653-654.
- 29) Shimizu H, Takahashi Y. The use of a resin-bonded overcasting restoration adjacent to an existing metal ceramic fixed partial denture in maxillary anterior teeth: A clinical report. *Int Chin J Dent* 2006; 6: 61-64.
- 30) Matsumura H, Shimizu H, Tanoue N, Koizumi H. Current bonding systems for resin-bonded restorations and fixed partial dentures made of silver-palladium-copper-gold alloy. *Japanese Dent Sci Rev* 2011; 47: 82-87.
- 31) Minami H, Minesaki Y, Suzuki S, Tanaka T. Twelve-year results of a direct-bonded partial prosthesis in a patient with advanced periodontitis: a clinical report. *J Prosthet Dent* 2012; 108: 69-73.

- 32) Shimizu H, Takahashi Y. Review of adhesive techniques used in removable prosthodontic practice. *J Oral Sci* 2012; 54: 205–211.
- 33) Nakamura M, Matsumura H. Fifteen-year clinical performance of a resin-bonded fixed partial denture seated with a thione primer and a tri-n-butylborane-initiated luting agent. *J Oral Sci* 2013; 55: 263–266.
- 34) Okuya N, Minami H, Kurashige H, Murahara S, Suzuki S, Tanaka T. Effects of metal primers on bonding of adhesive resin cement to noble alloys for porcelain fusing. *Dent Mater J* 2010; 29: 177–187.
- 35) Minami H, Murahara S, Muraguchi K, Sakoguchi K, Suzuki S, Tanaka T. Effect of adhesion promoting monomer addition to MMA-TBBO resin on bonding to pure palladium. *Dent Mater J* 2013; 32: 173–180.
- 36) 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 Odontol Scand* 2013; 71: 196–204.
- 37) Suzuki M, Fujishima A, Miyazaki T, Hisamitsu H, Kojima K, Kadoma Y. A study on the adsorption structure of an adhesive monomer for precious metals by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. *Biomaterials* 1999; 20: 839–845.
- 38) Suzuki M, Yamamoto M, Fujishima A, Miyazaki T, Hisamitsu H, Kojima K, et al. Raman and IR studies on adsorption behavior of adhesive monomers in a metal primer for Au, Ag, Cu, and Cr surfaces. *J Biomed Mater Res* 2002; 62: 37–45.

- 39)Silikas N, Wincott PL, Vaughan D, Watts DC, Eliades G. Surface characterization of precious alloys treated with thione metal primers. *Dent Mater* 2007; 23: 665-673.
- 40)Matsumura H, Leinfelder KF. Effect of an adhesive primer on the integrity of occlusal veneer-metal interface and wear of composite resin veneered restorations. *J Prosthet Dent* 1993; 70: 296-299.
- 41)Matsumura H, Yanagida H, Tanoue N, Atsuta M, Shimoe S. Shear bond strength of resin composite veneering material to gold alloy with varying metal surface preparations. *J Prosthet Dent* 2001; 86: 315-319.
- 42)Matsumoto Y, Furuchi M, Oshima A, Tanoue N, Koizumi H, Matsumura H. Effect of preliminary irradiation on the bond strength between a veneering composite and alloy. *Dent Mater J* 2010; 29: 84-88.
- 43)Shimoe S, Tanoue N, Yanagida H, Atsuta M, Koizumi H, Matsumura H. Comparative strength of metal-ceramic and metal-composite bonds after extended thermocycling. *J Oral Rehabil* 2004; 31: 689-694.
- 44)Shimoe S, Tanoue N, Satoda T, Murayama T, Nikawa H, Matsumura H. Evaluation of single liquid primers with organic sulfur compound for bonding between indirect composite material and silver-palladium-copper-gold alloy. *Dent Mater J* 2010; 29: 25-29.
- 45)Ikemura K, Fujii T, Negoro N, Endo T, Kadoma Y. Design of a metal primer containing a dithiooctanoate monomer and a phosphonic acid monomer for bonding of prosthetic light-curing resin composite to gold, dental precious and non-precious metal alloys. *Dent Mater J* 2011; 30: 300-307.

<謝 辞>

本研究に関して終始ご指導ご鞭撻を頂きました広島大学大学院医歯薬総合研究科口腔健康科学教授，二川浩樹先生に心より感謝致します。また，発表に対し適切なご助言を下さいました広島大学大学院医歯薬総合研究科応用生命科学部門教授，津賀一弘先生，基礎生命科学部門教授，加藤功一先生に深謝致します。

研究の遂行にご協力いただき，また発表に対し適切なご助言を下さいました広島大学大学院医歯薬保健学研究科口腔健康科学部門准教授，下江宰司先生，日本大学歯学部歯科補綴学第Ⅲ講座教授，松村英雄先生，同講座専任講師，小泉寛恭先生に深く感謝申し上げます。

Table 1 Materials assessed.

Material	Abbr.	Manufacturer	Lot.	Composition
Alloy				
Castwell M.C. 12%Gold		GC Corp., Tokyo, Japan	9, 121, 011, 205, 151	Ag 46, Pd 20, Cu 20, Au 12, mass%
Primer				
Alloy Primer	AP	Kuraray Noritake Dental Inc., Tokyo, Japan	0435AA	MDP, VTD, Acetone
Estenia Opaque Primer	EP	Kuraray Noritake Dental Inc.	0186AA	MDP, Solvent
M.L. Primer	ML	Shofu Inc., Kyoto, Japan	111264	10-MDDT, 6-MHPA, Acetone
Metal Photo Primer	MP	Shofu Inc.	111236	4-AET, Acetone
Metaltite	MT	Tokuyama Dental Corp., Tokyo, Japan	088092P	MTU-6, Ethanol
Universal Primer	UV	Tokuyama Dental Corp.	16013	A: MTU-6, γ -MPTS, TEGDMA, Ethanol B: UDMA, Acetone, MAC-10
Monobond Plus	MB	Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein	R71495	MDP, Silane methacrylate, Sulfide methacrylate, Ethanol
V-Primer	VP	Sun Medical Co., Ltd., Moriyama, Japan	FT1	VTD, Acetone
Indirect composite				
Solidex Opaque A3O*		Shofu Inc.	111276	UDMA, 4-AET, Glass filler, Organic filler, Photoinitiator, Others
Solidex Dentin A3B*		Shofu Inc.	81285	UDMA, UDA, Photoinitiator, Zirconium silicate 78 wt% (inorganic filler loading: 53 wt%), Others

MDP: 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate, VTD: 6-(4-vinylbenzyl-*n*-propyl)amino

1,3,5-triazine-2,4-dithiol, -dithione tautomer, 10-MDDT: 10- methacryloyloxydecyl 6,8-dithiooctanoate, 6-MHPA:

6-methacryloyloxyhexyl phosphonoacetate, 4-AET: 4-acryloyloxyethyl trimellitate, MTU-6:

6-methacryloyloxyhexyl 2-thiouracil-5-carboxylate, γ -MPTS: 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate, UDMA:

Urethane dimethacrylate, MAC-10: 11-methacryloyloxy-1,1-undecane dicarboxylic acid, TEGDMA:

triethyleneglycol dimethylacrylate, UDA: Urethane diacrylate. *Ikemura K *et al.*⁴⁵⁾

Table 2 Shear bond strength testing results (MPa)

Primer	Pre-thermocycling group				Post-thermocycling group				Post-/Pre-bs ratio (%)
	Mean (SD)	Median	IQR	Category	Mean (SD)	Median	IQR	Category	
MT	15.7 (3.1)	15.8	6.0	a	8.3 (2.1)	8.8	1.9	d	52.9
ML	13.4 (2.6)	14.7	5.6	a, b	6.6 (1.6)	6.5	1.9	d, e	49.3
UV	12.8 (4.3)	12.0	5.2	a, b	3.9 (2.0)	2.0	4.4	e, f	30.5
MB	6.6 (2.4)	6.7	4.4	c	3.7 (1.6)	3.8	2.9	f	56.1
AP	13.0 (1.4)	12.7	2.3	a, b	2.5 (1.0)	1.0	1.6	f, g	19.2
EP	13.7 (2.9)	13.0	5.0	a, b	2.3 (0.7)	2.4	1.3	f, g	16.8
VP	9.4 (2.2)	8.9	4.5	b, c	1.3 (1.1)	1.4	2.3	f, g	13.9
MP	12.6 (3.6)	13.4	7.4	a, b	1.0 (0.9)	0.3	1.6	g, h	7.9
UP	13.7 (3.6)	13.8	5.0	a, b	0.5 (0.6)	0.2	0.8	h	3.6

$n=11$; UP, Unprimed control; SD, Standard deviation; IQR, interquartile range; Post-/Pre-bs ratio, Post-/Pre-thermocycling bond strength ratio (%); Categories with the same letter were not significantly different (Dunn's comparison test; $p>0.05$).

Table 3 Failure modes and cohesive failure ratio

Primer / Mode	Pre-thermocycling group			Post-thermocycling group		
	A	CA	Cohesive failure ratio (%)	A	CA	Cohesive failure ratio (%)
MT	4	7	23.7	5	6	7.9
ML	4	7	25.5	5	6	1.8
UV	0	11	53.6	6	5	0.5
MB	3	8	37.2	4	7	2.5
AP	6	5	2.0	11	0	.0
EP	3	8	10.4	10	1	0.2
VP	5	6	27.5	7	4	0.1
MP	5	6	10.8	9	2	0.3
UP	8	3	4.7	11	0	.0

A, Adhesive failure at the composite-Ag-Pd-Cu-Au casting alloy interface; CA, combination of cohesive and adhesive failures. Cohesive failure ratio (%)=Cohesive failure area (mm^2) \times 100/Bonded area (19.63 mm^2).

Table 4 XPS spectrum and atomic concentration of the Ag-Pd-Cu-Au specimens

Atomic concentration	[Au] (%)	[S] (%)	[N] (%)	[N]/[S]
Ground	7.4	–	–	–
ground and treated with Metaltite	4.7	3.0	6.5	2.2
alumina-blasted and treated with Metaltite	2.0	3.3	6.8	2.1

*The sum total of the atomic concentration of [Au], [S], [C], [N], [Pd], and [O] is 100%.

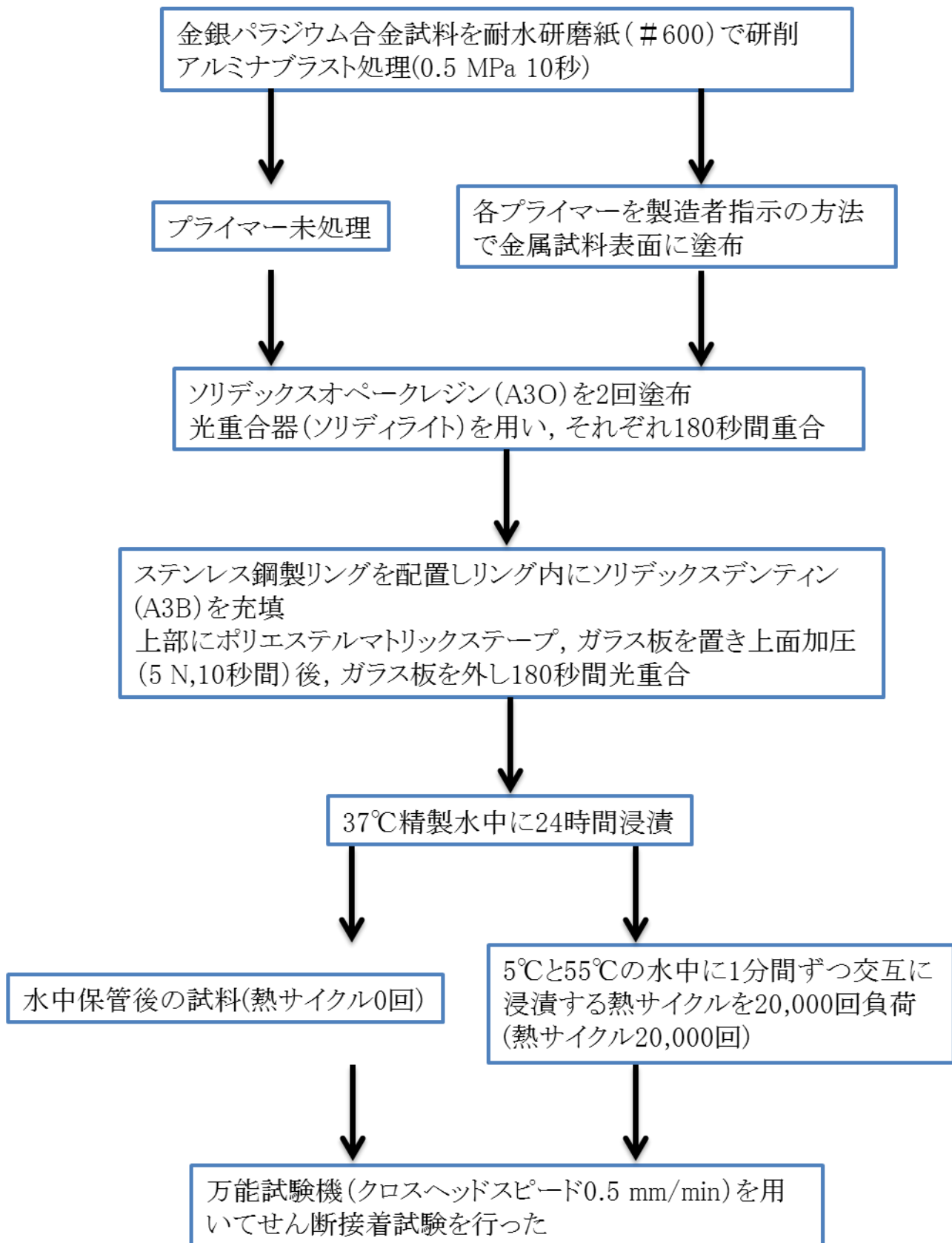


Figure 1 実験方法のフローチャート

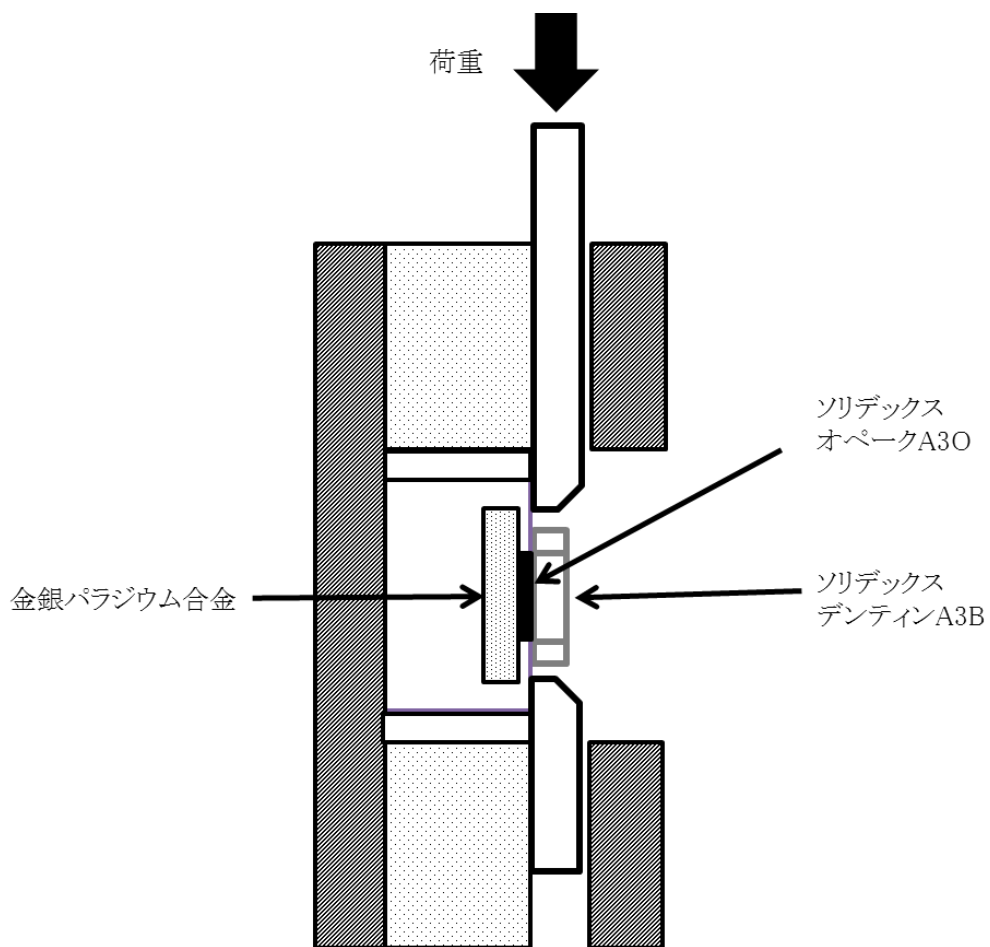


Figure 2 せん断接着試験模式図

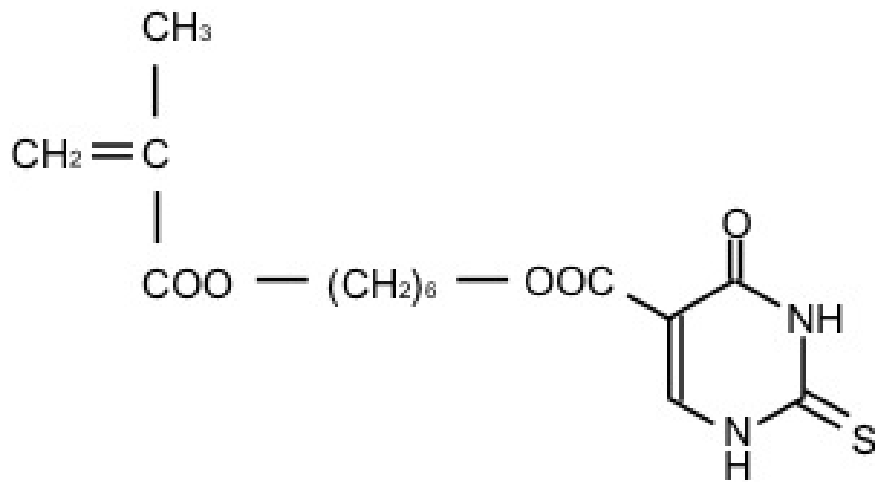


Figure 3 6-methacryloyloxyhexyl 2-thiouracil-5-carboxylate 構造式

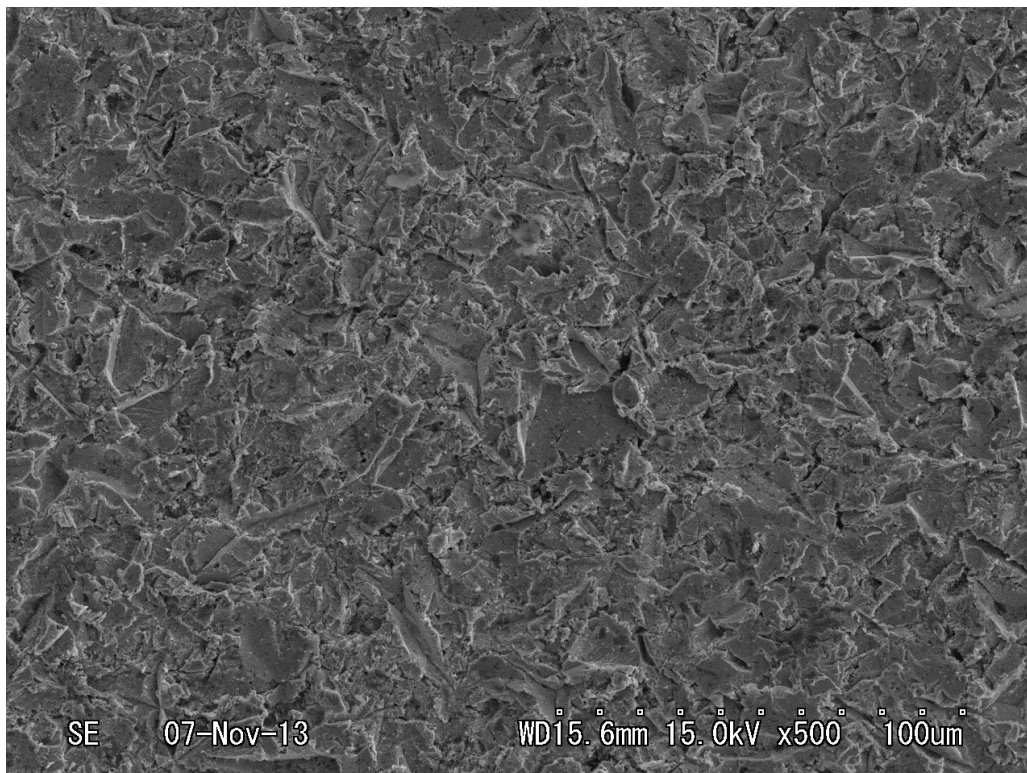


Figure 4 SEM image of the air-abraded Ag-Pd-Cu-Au alloy surface before bonding (original magnification x500).

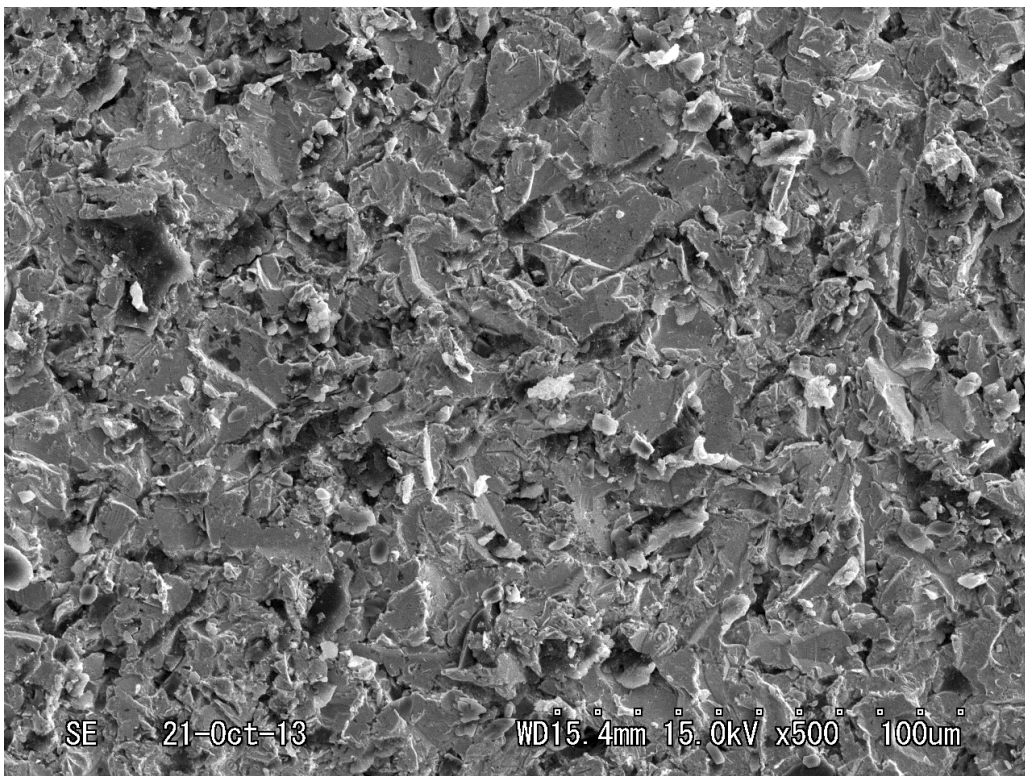


Figure 5 The debonded surface of the Ag-Pd-Cu-Au alloy primed with the Metaltite after thermocycling (original magnification x500).

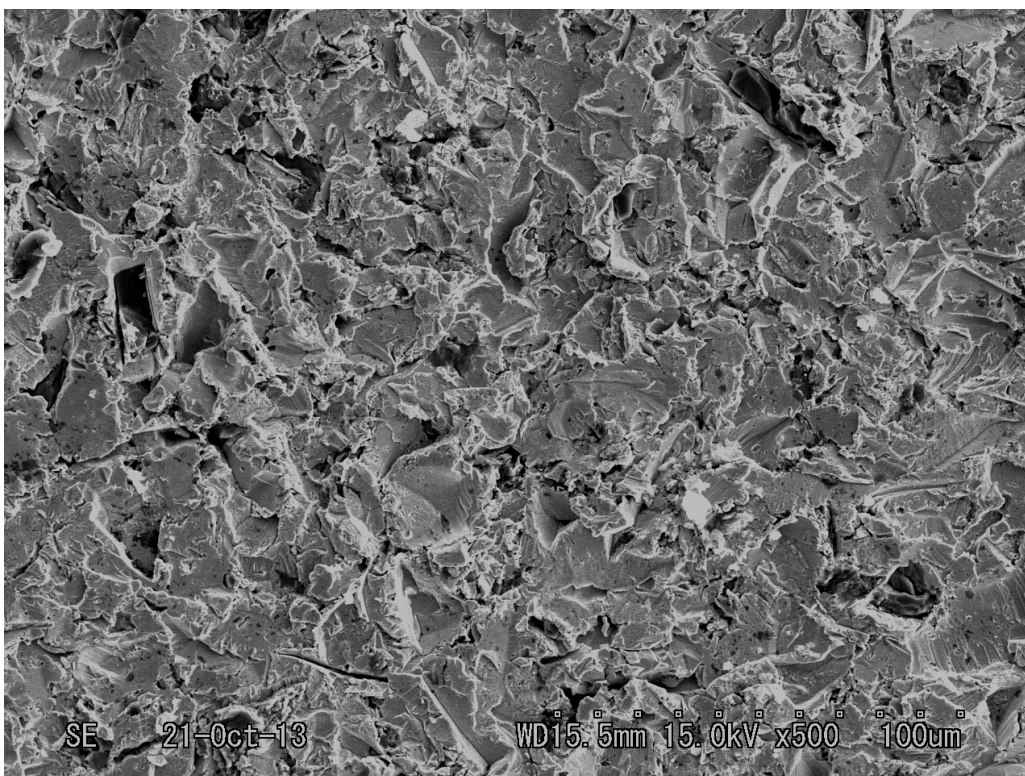


Figure 6 The debonded surface of the Ag-Pd-Cu-Au alloy primed with the Universal Primer after thermocycling (original magnification x500).

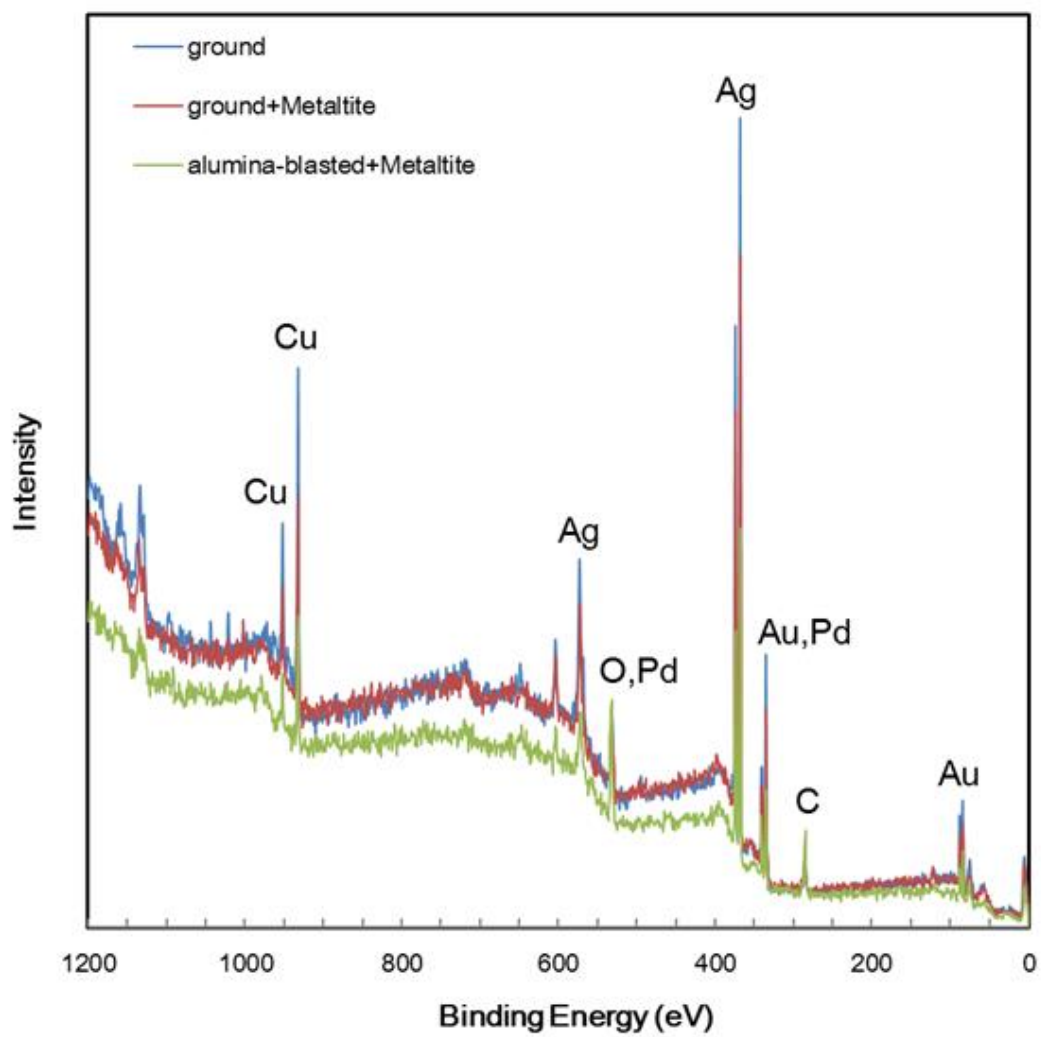


Figure 7 XPS wide scan spectra of the ground Ag-Pd-Cu-Au plate (control), Ag-Pd-Cu-Au plate treated with Metaltite, and Ag-Cu-Pd-Au plate alumina-blasted and treated with Metaltite.

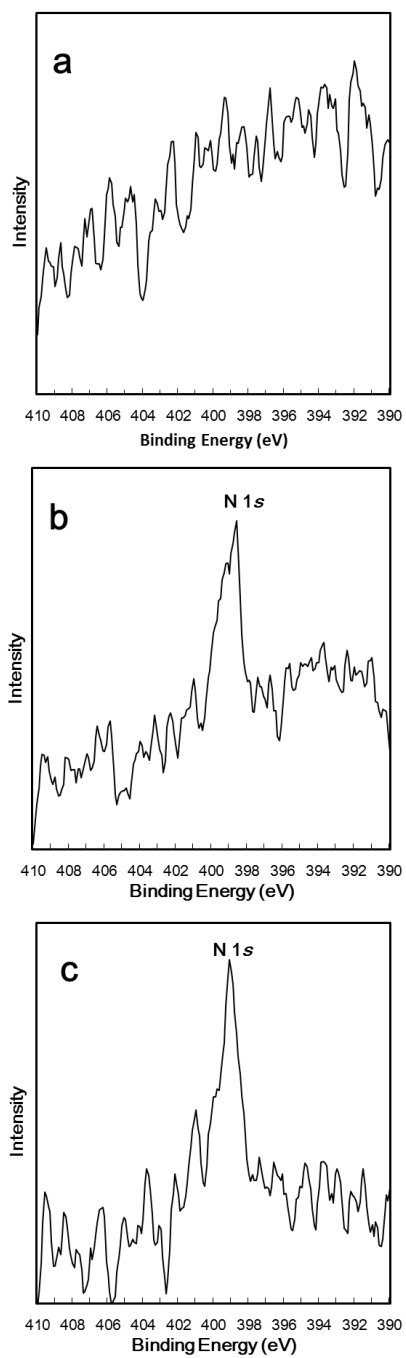


Figure 8 XPS narrow scan spectra of the N 1s region of the (a) ground Ag-Pd-Cu-Au plate (control), (b) Ag-Pd-Cu-Au plate treated with Metaltite, and (c) Ag-Cu-Pd-Au plate alumina-blasted and treated with Metaltite.

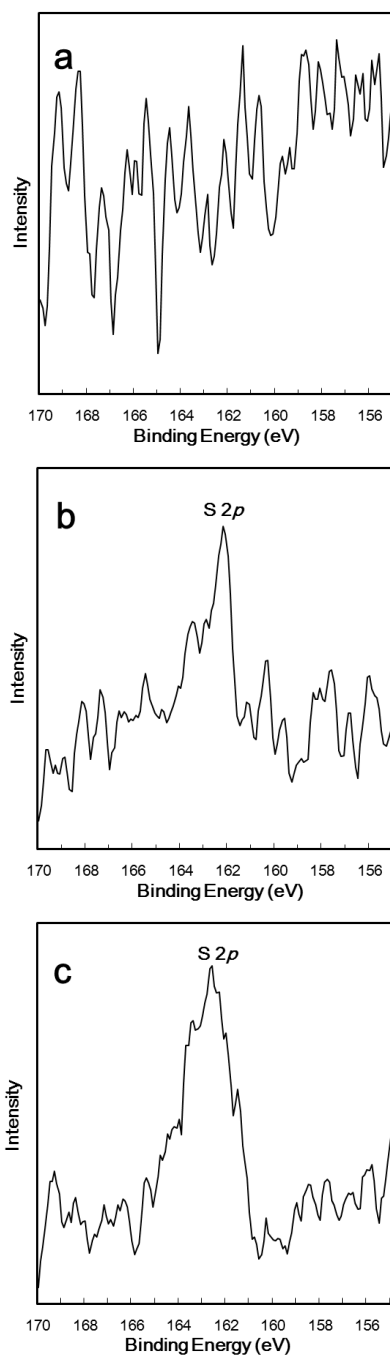


Figure 9 XPS narrow scan spectra of the S 2p region of the (a) ground Ag-Pd-Cu-Au plate (control), (b) Ag-Pd-Cu-Au plate treated with Metaltite, and (c) Ag-Cu-Pd-Au plate alumina-blasted and treated with Metaltite.