

第51回 日化協技術賞 技術特別賞

高分子量ポリグリコール酸の 製造技術開発と新市場開拓

2019年6月17日

株式会社クレハ

★高分子量ポリグリコール酸（PGA） 世界初の工業的製造技術の成功

- PGAのユニークな物性の発見
 - 高機能型生分解樹脂への応用
 - 年産4,000トンの商業プラント稼動
 - 新しい高分子材料の創出
 - 新しい用途・市場開拓
 - エネルギー開発用途
 - 包装材料用途・医療材料用途
 - シェールガス・石油掘削用途
- へ販売実績急増

独創的技術

高純度グリコリド製造技術
高分子量PGA重合技術

トップレベルの特性

機械強度
ガスバリア性
耐熱性

持続可能な
社会発展へ貢献

KUREHA

ポリグリコール酸とは

株式会社クレハ

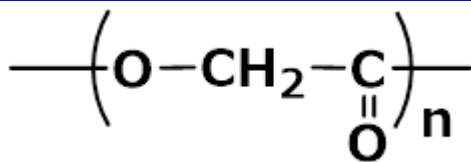


グリコール酸
(GA)

人体や環境にやさしい
フルーツの仲間

重合

ポリグリコール(PGA)
単純なポリエステル



土中・体内・アルカリ
溶液にて容易に分解

→ 分解 →

二酸化炭素 (CO₂)
&
水(H₂O)

(株) クレハのPGA開発

株式会社クレハ

- 
- 1932年 発見
グリコール酸の重縮合と環化反応の環鎖平衡：W. H. Carothers (DuPont)
 - 1954年 工業化研究 ⇒ 確立できず
環状エステルの開環重合：Lowe (DuPont) USP2668162
グリコール酸オリゴマーの固相重縮合：Higgins (DuPont) USP2676945
 - 1967年 既存用途 ⇒ 少量高付加価値用途
外科手術用縫合糸としてのPGA：Schmitt (A.C.C.) USP3297033
 - 1990年代 (株)クレハ 研究スタート
 - 1995年～ PGAの高機能性(耐熱性、ガスバリア性)の発見
工業的製法のBreak Through
 - 2002年～ PGAパイロットプラント立ち上げ
(100ton/year@福島県いわき市)
各種材料用途開発スタート
 - 2007年 事業化決定 (商業プラント：4,000ton/year)
 - 2008年 KUREHA PGA LLC 設立
パイロットプラントを活用し製造、販売開始
 - 2011年 プラント竣工 (@米国ウエストバージニア州)
 - 2012年 石油ガス掘削用途販売開始
 - 2015年

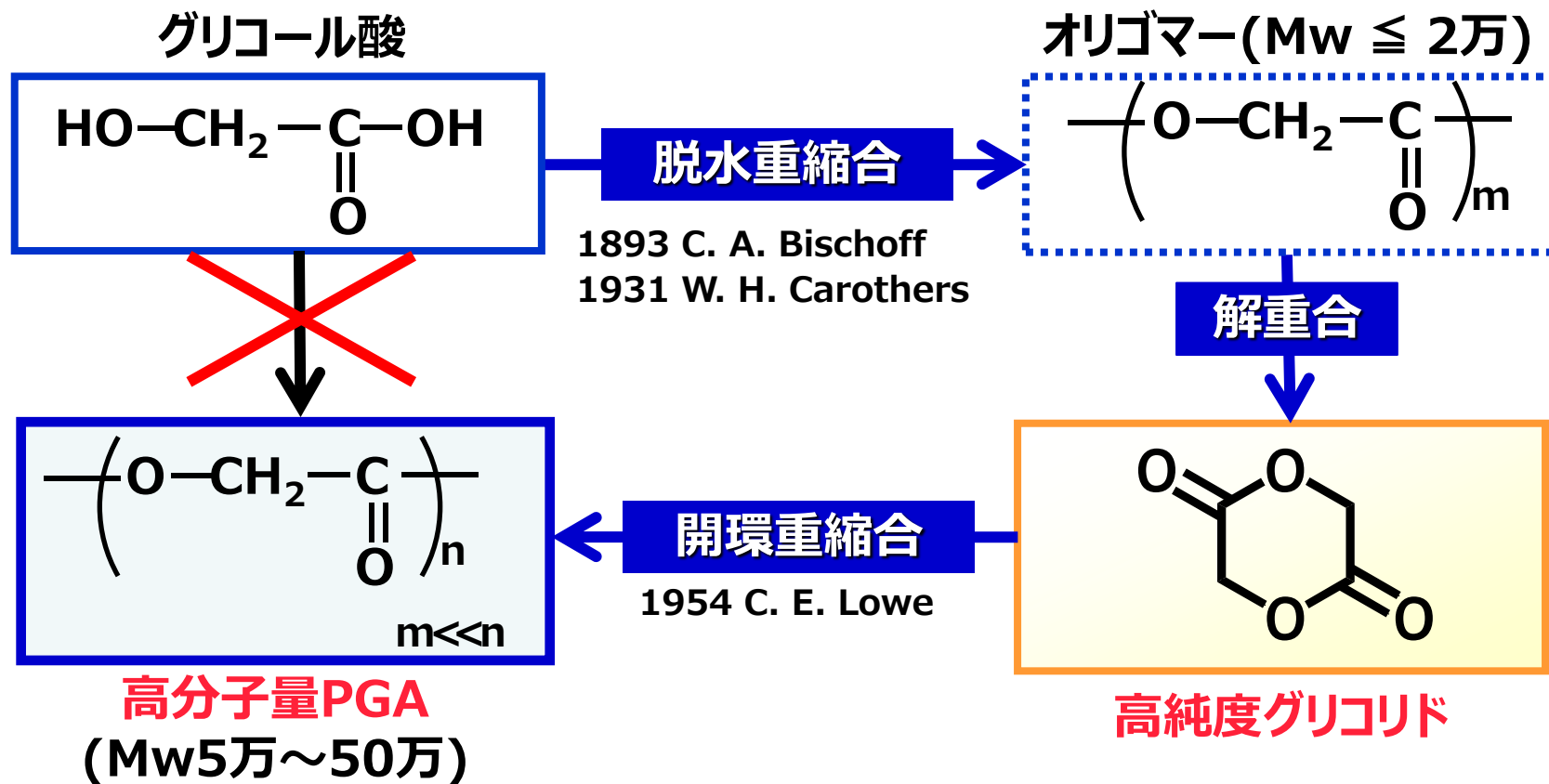
世界初の量産化
技術の確立

商業生産開始

石油ガス掘削用途
販売拡大

高分子量PGAの合成反応と従来技術課題

株式会社クレハ



従来技術課題

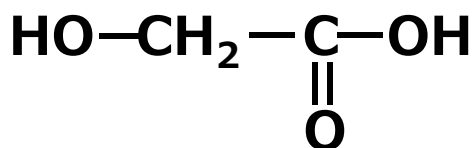
- 高純度グリコリド製造の困難さ
- 高分子量PGA製造の困難さ

小規模生産のみ
高付加価値用途のみ
(医療用吸収性縫合糸など)

高分子量PGAの合成反応とクレハの技術

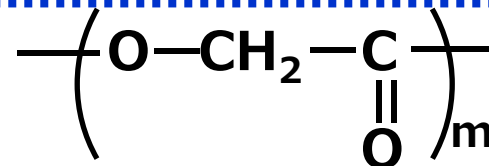
株式会社クレハ

グリコール酸



脱水重縮合

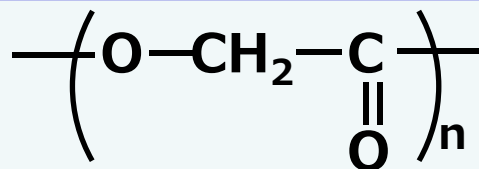
オリゴマー ($M_w \leq 2$ 万)



独創的技術 その1

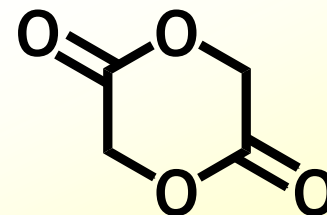
高純度グリコリドの工業的製造技術
クレハ式溶液法の開発

解重合



高分子量PGA
($M_w 5$ 万~ 50 万)

開環重縮合



高純度グリコリド

独創的技術 その2

高分子量PGAの工業的製造技術
クレハ式連続的熔融-固相重合法の開発

KUREHA

高分子量PGAのユニークな物性の発見 高機能生分解樹脂への応用

エステル高濃度

最も単純な
ポリエステル
分子構造

高密度

非晶 1.5g/cm^3
結晶 1.7g/cm^3

結晶性

Tg 40°C
Tm 220°C
平面ジグザク構造

ユニークな物性を有するPGA

株式会社クレハ

好氣的コンポスト試験
分解率 **100%** (60℃, 91日)

生分解性

水と炭酸ガスに完全分解
ISO14855

耐溶剤性

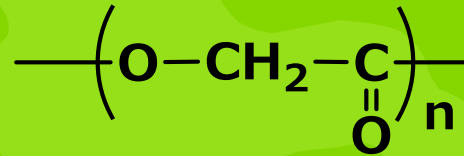
一般的な有機溶媒中では
膨潤、溶解しない

耐磨耗性

既存ポリマー中 **最高位**
(PEEK、PPSより優れる)

高ガスバリア性

O₂TR **0.7cm³/m²/day/atm/20μm** 30℃-80%RH
WVTR **10g/m²/day/20μm** 40℃-90%RH



耐熱性

熱変形温度(荷重たわみ温度)
168℃ ISO75 (1.82MPa)

高強度・高靱性

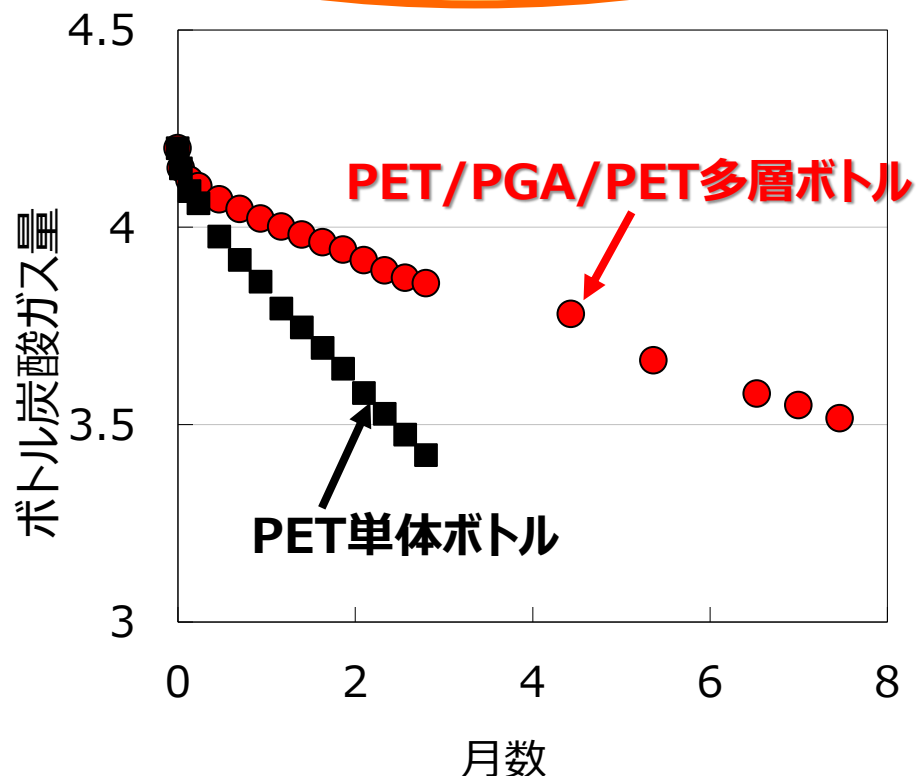
引張強度 **117MPa** ISO527-1,2
曲弾性率 **7.6GPa** ISO178

Nylon 2倍
PPS 1.5倍

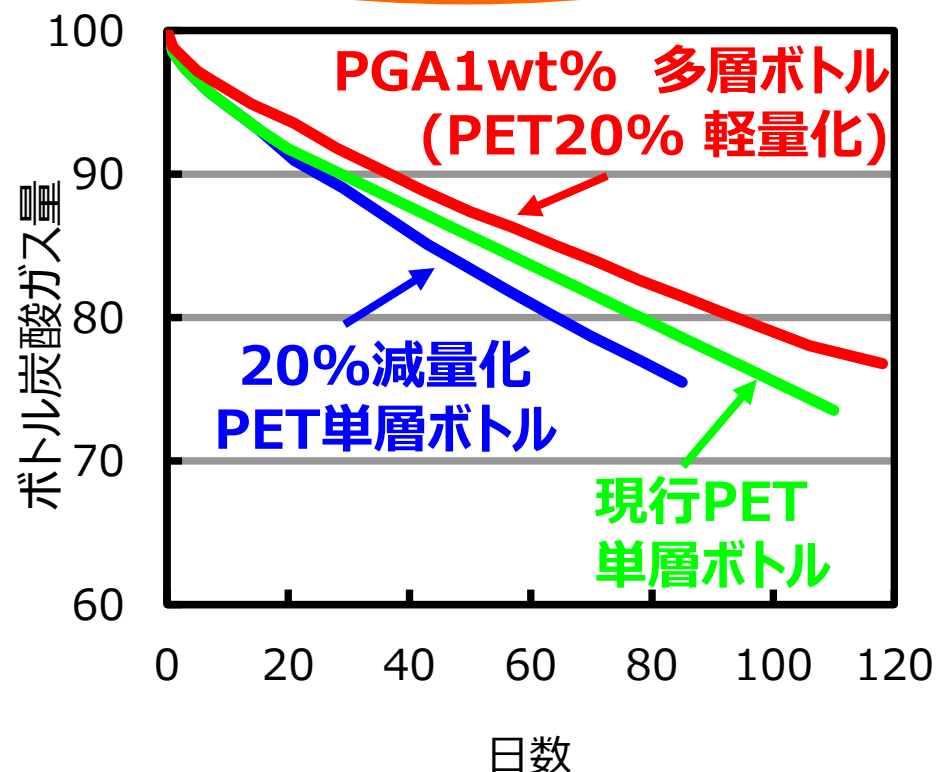
最も単純なポリエステル構造
高結晶化度
高密度

KUREHA

シェルフライフの延長



ボトル軽量化



PGAとの多層化により炭酸ガスの減量速度低下とPET使用量低減

KUREHA

エネルギー開発市場における 石油・ガス掘削用途

シェールガス・石油掘削分野への展開

シェールガス・石油掘削 分野の動向

環境意識

コスト
ダウン

生分解性樹脂

- ドリリングケミカル
(目止め剤・pH調整剤など)
- ツール・部材

PGAのメリット

加水分解性（中低温領域）
高強度（エンブラ同等）
耐熱性（100℃以上強度保持）

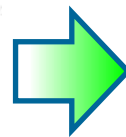


水圧破碎（フラクチャリング）法におけるプラグ

株式会社クレハ



非分解性フラックプラグ



クレハ製完全分解型フラックプラグ

加水分解性(生分解性)と高強度を併せ持つPGAプラグを用いると

プラグを回収する工程が不要
油井の横抗の延長も可能

砂岩層

シェール層
(頁岩)

1000~5000m

約30~50stage

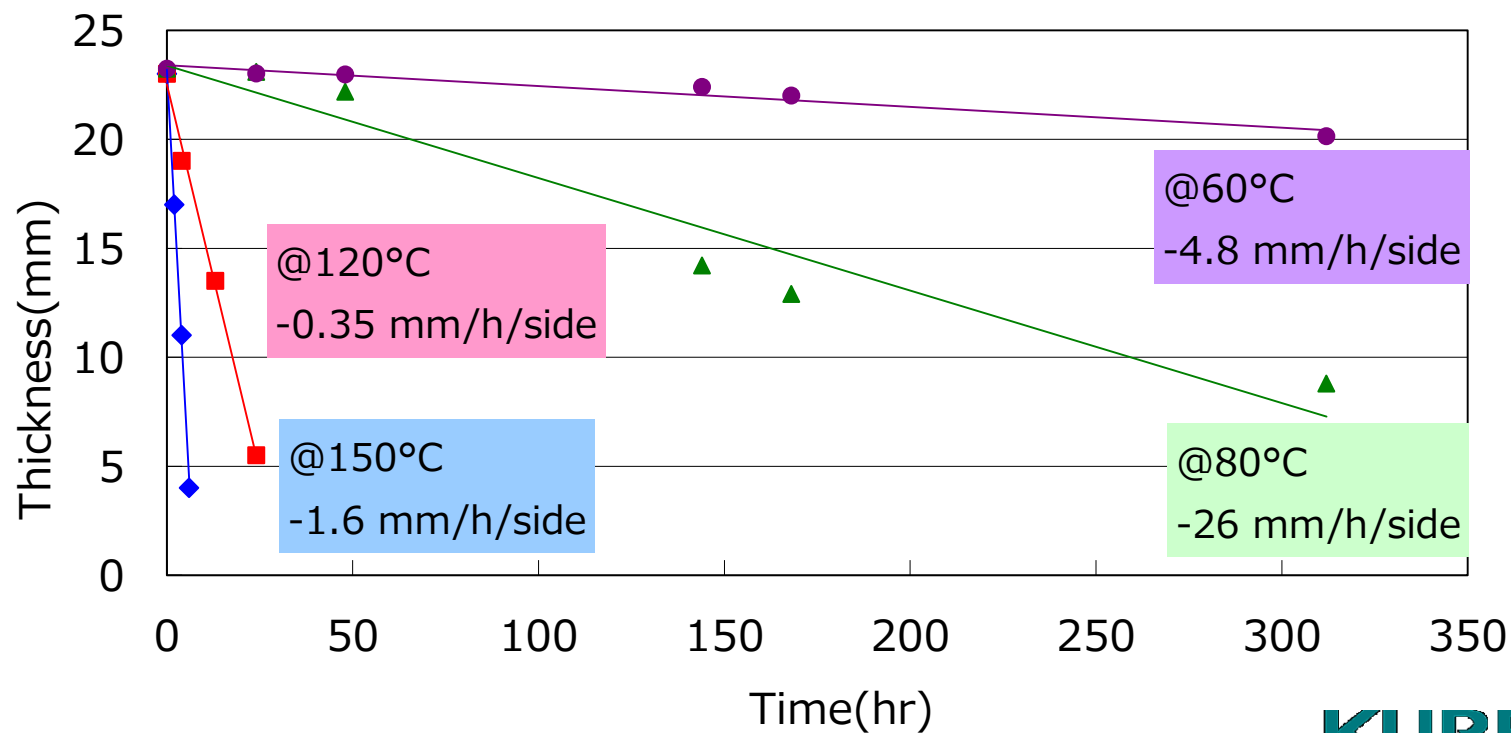
水圧破碎

プラグ破壊工程のコスト削減、工期短縮、リスク回避、水圧破碎段数の増加
⇒クレハ製完全分解型フラックプラグにすることの意味は極めて大きい。

KUREHA

PGA (プラグ) の加水分解性

株式会社クレハ



KUREHA

PGAの今後の展望

株式会社クレハ

KUREDUX[®]

PGA

Only 1 & No 1

製造
技術

改良
技術

加工
技術

用途
開発



- 新しい高分子材料の創出
- 新しい用途・市場の開拓

持続可能な
社会発展へ貢献

KUREHA