

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月16日(16.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/013577 A1

(51) 国際特許分類:

H01F 6/06 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
C08G 61/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/022670

(22) 国際出願日: 2024年6月21日(21.06.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-113279 2023年7月10日(10.07.2023) JP

(71) 出願人: R I M T E C 株式会社 (RIMTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP). 国立研究開発法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP). 大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構(INTER-UNIVERSITY RESEARCH INSTITUTE CORPORATION

HIGH ENERGY ACCELERATOR RESEARCH ORGANIZATION) [JP/JP]; 〒3050801 茨城県つくば市大穂1-1 Ibaraki (JP).

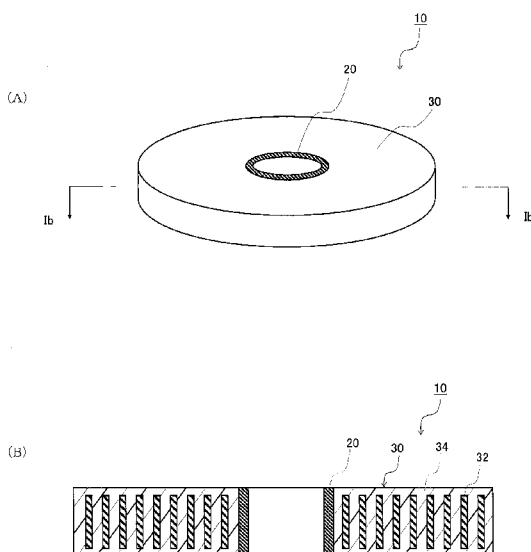
(72) 発明者: 竹内 正基 (TAKEUCHI, Masaki); 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 R I M T E C 株式会社内 Tokyo (JP). 菊池 章弘(KIKUCHI, Akihiro); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 王 旭東(WANG, Xudong); 〒3050801 茨城県つくば市大穂1-1 大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構内 Ibaraki (JP). 中本 建志(NAKAMOTO, Tatsushi); 〒3050801 茨城県つくば市大穂1-1 大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人とこしえ特許事務所 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル Tokyo (JP).

(54) Title: POLYMERIZABLE COMPOSITION AND RESIN-IMPREGNATED SUPERCONDUCTING COIL

(54) 発明の名称: 重合性組成物及び樹脂含浸超電導コイル

図1



(57) Abstract: Provided is a polymerizable composition that is for a resin-impregnated superconducting coil and that has excellent impregnation ability and can be used for manufacturing a resin-impregnated superconducting coil having excellent durability in a high-dose environment (in a high-dose environment in which the radiation dose per 100,000 hours is at least 1 MGy). Provided is a polymerizable composition for a resin-impregnated superconducting coil used in a high-dose environment in which the radiation dose per 100,000 hours is at least 1 MGy, the polymerizable composition comprising a norbornene-based monomer, rare-earth element-containing particles, and a metathesis polymerization catalyst.

(57) 要約: 含浸性に優れ、高線量環境下(100,000時間あたりの放射線照射量が1MGy以上である高線量環境下)における耐久性に優れた樹脂含浸超電導コイルを製造することができる、樹脂含浸超電導コイル用の重合性組成物を提供する。100,000時間あたりの放射線照射量が1MGy以上である高線量環境下で用いられる樹脂含浸超電導コイル用の重合性組成物であって、ノルボルネン系モノマー、希土類元素含有粒子、及びメタセシス重合触媒を含む重合性組成物を提供する。

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：重合性組成物及び樹脂含浸超電導コイル

技術分野

[0001] 本発明は、100,000時間あたりの放射線照射量が1MGy以上である高線量環境下で用いられる樹脂含浸超電導コイル用の重合性組成物、及びこのような重合性組成物を用いて得られる樹脂含浸超電導コイルに関する。

背景技術

[0002] 粒子加速器の磁場発生用の超電導コイルは、通常、100,000時間あたりの放射線照射量または全運転期間の放射線照射量が1MGy以上となるような高線量環境下で使用される。そのため、樹脂を超電導コイルに含浸してなる樹脂含浸超電導コイルを、このような高線量環境下で用いる場合、樹脂含浸超電導コイル中の樹脂に対しては、高線量環境下での耐久性が求められる。

[0003] 一方、樹脂は、放射線照射により分解反応等が生じて劣化することが知られており、これに対し、放射線による樹脂の劣化を抑制する方策が検討されている。

[0004] たとえば、非特許文献1には、特定の酸化防止剤を添加したポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリスチレン製のフィルム又はシートを用い、 γ 線照射による添加剤、ポリマー及び添加剤分解物、モノマー等の変動、引っ張り強度、色調、臭気の変化等を調べた結果が開示されている。具体的には、酸化防止剤無添加のポリマーに、 γ 線を最大で50kGy照射した結果、ポリマー分解物と考えられる揮発性物質が検出され、引っ張り強度、色調、臭気などが劣化したのに対し、ポリマー分解物のうち、酢酸、プロピオン酸、2-butanone、2,4-pentanedione等の生成は酸化防止剤の添加により抑制され、ポリプロピレンの引っ張り強度の低下も、特定の酸化防止剤の添加により改善されたことが開示されている。

[0005] また、非特許文献2には、ポリプロピレン（PP）とポリエチレン（LD

PE)のサンプルを異なる重量比で混合して得られたポリマーブレンドに対して、最大で100kGyの放射線を照射した結果が開示されており、結論として、ポリマーブレンドは、ポリマーブレンドを構成するポリマーの物理的および熱的特性を改善し、放射線を伴う用途に使用できる特性を備えている可能性があることが開示されている。

[0006] しかしながら、非特許文献1では、 γ 線を最大で50kGy照射した結果が開示されているのみであり、非特許文献2でも、最大で100kGy照射した結果が開示されているのみであり、MGyオーダーの放射線照射に晒される高線量環境下での耐久性については、評価されていない。

先行技術文献

非特許文献

[0007] 非特許文献1：河村葉子、他2名、「酸化防止剤含有ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリスチレンに対するガンマ線照射の影響」、食品照射、日本食品照射研究協議会、2003年9月30日、第38巻第1、2号(2003)、p. 11-22

非特許文献2：Mehtap Sirin、他2名、「Effect of gamma irradiation on the thermal and mechanical behaviour of polypropylene and polyethylene blends」、Radiation Physics and Chemistry、2022年、194(2022)110034、p. 1-11

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、含浸性に優れ、高線量環境下(100,000時間あたりの放射線照射量が1MGy以上である高線量環境下)における耐久性に優れた樹脂含浸超電導コイルを製造することができる、樹脂含浸超電導コイル用の重合性組成物を提供することを

目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は、上記目的を達成すべく検討を行ったところ、ノルボルネン系モノマー、及びメタセシス重合触媒を含む組成物に、希土類元素含有粒子を含有させてなる重合性組成物により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち、本発明によれば、下記の重合性組成物及び樹脂含浸超電導コイルが提供される。

[1] 100,000時間あたりの放射線照射量が1MGy以上である高線量環境下で用いられる樹脂含浸超電導コイル用の重合性組成物であって、ノルボルネン系モノマー、希土類元素含有粒子、及びメタセシス重合触媒を含む重合性組成物。

[2] 前記希土類元素含有粒子が、セリウム、プラセオジウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、ホルミウム及びエルビウムから選択される少なくとも一種の希土類元素を含有する[1]に記載の重合性組成物。

[3] 前記希土類元素含有粒子の含有量が、4～90質量%である[1]又は[2]に記載の重合性組成物。

[4] 前記ノルボルネン系モノマーが、ジシクロペンタジエンを50質量%以上含む[1]～[3]のいずれかに記載の重合性組成物。

[5] 前記ノルボルネン系モノマーが、三環体および五環体を含む[1]～[4]のいずれかに記載の重合性組成物。

[6] シランカップリング剤をさらに含有する請求項[1]～[5]のいずれかに記載の重合性組成物。

[7] [1]～[6]のいずれかに記載の重合性組成物であって、単独では重合反応を生じない2以上の予備配合液からなり、前記予備配合液を合わせることで前記重合性組成物を形成しうる重合性組成物。

[8] 前記樹脂含浸超電導コイルが、粒子加速器の磁場発生用の超電導コイルである[1]～[7]のいずれかに記載の重合性組成物。

[9] 100,000時間あたりの放射線照射量が1MGy以上である高線量環境下で用いられる樹脂含浸超電導コイルであって、[1]～[8]のいずれかに記載の重合性組成物を塊状重合してなるノルボルネン系樹脂を、超電導コイルに含浸してなる樹脂含浸超電導コイル。

[10] 前記ノルボルネン系樹脂の温度4Kにおける比熱が3.0J/K/kg以上である[9]に記載の樹脂含浸超電導コイル。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、含浸性に優れ、高線量環境下（100,000時間あたりの放射線照射量が1MGy以上である高線量環境下）における耐久性に優れた樹脂含浸超電導コイルを製造することができる、樹脂含浸超電導コイル用の重合性組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1(A)は、本発明の一実施形態に係る樹脂含浸超電導コイルの模式斜視図、図1(B)は、本発明の一実施形態に係る樹脂含浸超電導コイルの模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] <重合性組成物>

本発明の重合性組成物は、100,000時間あたりの放射線照射量が1MGy以上である高線量環境下で用いられる樹脂含浸超電導コイル用の重合性組成物であって、ノルボルネン系モノマー、希土類元素含有粒子、及びメタセシス重合触媒を含む重合性組成物である。

[0014] 粒子加速器の磁場発生用の超電導コイルは、通常、100,000時間あたりの放射線照射量が1MGy以上である高線量環境下で使用される。粒子加速器の磁場発生用の超電導コイルに対する放射線照射量は、具体的には、100,000時間あたり2～5MGy程度である場合が多いと考えられる。なお、たとえば、粒子加速器の磁場発生用の超電導コイルが100,000時間稼働した場合、該超電導コイルに対する単位時間あたりの平均放射線照射量は、通常10Gy/h以上であるが、高線量環境では20～50Gy

／h程度である場合が多いと推測される。

[0015] これに対し、本発明の重合性組成物は、100,000時間あたりの放射線照射量が上記範囲となるような高線量環境下における耐久性に優れたノルボルネン系樹脂を与えることができるものである。そのため、本発明の重合性組成物を用いることにより、このような高線量環境下においても安定的に長期間使用することができる樹脂含浸超電導コイルを製造することができる。

[0016] 本発明の重合性組成物を用いて得られる樹脂含浸超電導コイルは、100,000時間あたりの放射線照射量が1MGy以上となる環境下で好適に使用することができる。本発明の重合性組成物を用いて得られる樹脂含浸超電導コイルに対する100,000時間あたりの放射線照射量の下限值は、より好ましくは2MGy以上であり、さらに好ましくは3MGy以上である。また、100,000時間あたりの放射線照射量の上限值は、好ましくは30MGy以下であり、より好ましくは25MGy以下であり、さらに好ましくは20MGy以下である。なお、100,000時間あたりの放射線照射量の上限值は、15MGy以下であってよく、10MGy以下であってよく、8MGy以下であってよく、6MGy以下であってよい。

[0017] また、本発明の重合性組成物を用いて得られる樹脂含浸超電導コイルは、総積算放射線照射量が1MGy以上となる環境下で好適に使用することができる。本発明の重合性組成物を用いて得られる樹脂含浸超電導コイルに対する総積算放射線照射量の下限值は、より好ましくは2MGy以上であり、さらに好ましくは3MGy以上である。また、総積算放射線照射量の上限值は、好ましくは30MGy以下であり、より好ましくは25MGy以下であり、さらに好ましくは20MGy以下である。なお、総積算放射線照射量の上限值は、15MGy以下であってよく、10MGy以下であってよく、8MGy以下であってよく、6MGy以下であってよい。なお、たとえば、100,000時間あたりの放射線照射量が上記範囲内であってよい。

[0018] さらに、本発明の重合性組成物は、ノルボルネン系モノマーを含有するも

のであるため、低粘度であり、そのため、本発明の重合性組成物を超電導コイルに適用した場合、超電導コイルに対し十分な含浸性を示す。そのため、本発明の重合性組成物は、樹脂含浸超電導コイルの製造に好適に用いることができる。

[0019] 加えて、本発明の重合性組成物を用いて得られるノルボルネン系樹脂は、極低温でも優れた機械的特性を有する一方で、超電導コイルを構成する超電導線材との接着強度が比較的低いという特性を有する。そのため、冷却時において、ノルボルネン系樹脂の熱収縮が発生した場合でも、熱収縮による引張応力による超電導コイルの破壊の発生を抑制でき、これにより、超電導コイルの破壊が原因となる、クエンチの発生を有効に抑制できる。

[0020] ノルボルネン系モノマーとしては、ノルボルネン環構造を有する化合物であればよく、特に限定されないが、ノルボルネン、ノルボルナジエンなどの二環体；ジシクロペンタジエンなどの三環体；テトラシクロドデセンなどの四環体；トリシクロペンタジエンなどの五環体；テトラシクロペンタジエンなどの七環体；及び、これらの、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、炭素数1～10のアルキリデン基、エポキシ基、又は（メタ）アクリル基を有する誘導体などが挙げられる。ノルボルネン系モノマーは、一種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。ノルボルネン系モノマーとしては、本発明の作用効果をより高めることができるという観点より、前記三環体が好ましく、ジシクロペンタジエンが特に好ましい。用いるノルボルネン系モノマーには、前記三環体、中でもジシクロペンタジエンが、50質量%以上含まれるのが好ましい。また、ノルボルネン系モノマーとしては、前記三環体と、前記五環体とを併用することも好ましく、この場合における、「三環体：五環体」の質量比は、好ましくは60：40～97：3であり、より好ましくは80：20～95：5である。

[0021] 本発明の重合性組成物中における、ノルボルネン系モノマーの含有量は、特に限定されないが、重合性組成物に含有させる重合性モノマー全体100

質量%中、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上であり、さらに好ましくは70質量%以上であり、100質量%であってもよい。ノルボルネン系モノマーの含有量を上記範囲とすることにより、本発明の重合性組成物を用いて得られるノルボルネン系樹脂を、高線量環境下における耐久性に一層優れたものとすることができる。また、ノルボルネン系モノマーの含有量を上記範囲とすることにより、超電導コイルを構成する超電導線材に対する接着強度が十分に低減されたものとしながら、極低温における機械的特性をより高めることができる。

[0022] また、本発明においては、重合性組成物に含有させる重合性モノマーとして、単環シクロオレフィンをさらに用いてもよい。

[0023] 単環シクロオレフィンとしては、特に限定されないが、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、シクロドデセン、シクロペンタジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン、及び、これらの、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数1~10のアルキリデン基、エポキシ基、又は(メタ)アクリル基を有する誘導体などが挙げられる。単環シクロオレフィンは、一種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0024] また、本発明の重合性組成物には、ノルボルネン系モノマー、及び単環シクロオレフィン以外に、これらと重合可能な他の重合性モノマーが含有されていてもよい。このような他の重合性モノマーとしては、他のシクロオレフィンモノマーが挙げられる。

[0025] 本発明の重合性組成物中における、ノルボルネン系モノマー以外の重合性モノマーの含有量は、特に限定されないが、重合性組成物に含有させる重合性モノマー全体100質量%中、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下であり、0質量%であってもよい。

[0026] なお、本発明の重合性組成物中における、ノルボルネン系モノマーを含む重合性モノマー全体の含有量は、重合性組成物全体100質量%中、好まし

くは10～95質量%、より好ましくは12～90質量%、さらに好ましくは15～50質量%である。

[0027] 本発明の重合性組成物は、希土類元素含有粒子を含有する。これにより、本発明の重合性組成物を、高線量環境下（100,000時間あたりの放射線照射量が1MGy以上である高線量環境下）における耐久性に優れたものとすることができる。

[0028] 本発明で用いる希土類元素含有粒子としては、希土類元素を含有するものであればよく、特に限定されないが、セリウム、プラセオジウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、ホルミウム及びエルビウムから選択される少なくとも一種の希土類元素を含有するものが好ましく、ガドリニウム、及びホルミウムから選択される少なくとも一種の希土類元素を含有するものがより好ましい。また、希土類元素含有粒子としては、比熱が高く、蓄熱性に優れるという観点より、 $CeCu_6$ 、 $CeAl_2$ 、 $HoCu_2$ 、 Er_3Ni 、 PrB_6 、 $PrCu_2$ 、 $DyCu_2$ 、 $GdCu_2$ 、 Gd_2O_3 、及び Gd_2O_2S から選択される少なくとも一種の希土類化合物を含有するものが好ましく、 $HoCu_2$ 、 Gd_2O_3 、及び Gd_2O_2S から選択される少なくとも一種の希土類化合物を含有するものがより好ましく、 Gd_2O_3 及び Gd_2O_2S から選択される少なくとも一種の希土類化合物を含有するものがさらに好ましく、 Gd_2O_3 を含有するものが特に好ましい。

[0029] また、本発明で用いる希土類元素含有粒子としては、さらに、酸化銀（ Ag_2O ）や酸化銅（ Cu_2O ）などの金属酸化物、ビスマス（Bi）や鉛（Pb）などの金属などをさらに含有するものであってもよい。

[0030] 本発明で用いる希土類元素含有粒子の粒子径は、特に限定されないが、個数基準でのモード径は、好ましくは0.05 μm 以上1.5 μm 未満であり、より好ましくは0.07～1.3 μm 、さらに好ましくは0.1～1.2 μm 、特に好ましくは0.7～1.1 μm である。希土類元素含有粒子の個数基準でのモード径が上記範囲である場合、希土類元素含有粒子は、蓄熱性に優れながら放熱性にも優れるため、本発明の重合性組成物を用いて製造さ

れる樹脂含浸超電導コイルは、従来と比較して短時間での冷却が可能となる。

[0031] なお、個数基準でのモード径とは、個数基準における、粒子の存在確率が最も大きい粒子径であり、粒子径の対数に対して個別の粒子径が存在する頻度を、個数基準でプロットした粒子径分布曲線において、最大値を示す粒子径を、個数基準でのモード径とすることができる。希土類元素含有粒子の個数基準でのモード径は、たとえば、光散乱法（レーザ回折／散乱法）により測定された粒度分布から、個数基準換算の粒度分布を求めることにより、算出することができる。

[0032] 希土類元素含有粒子の形状は、特に限定されないが、例えば、球状、俵状、回転楕円体状、円柱状、繊維状、不定形状などが挙げられ、これら複数の形状の粒子が混合したものであってもよい。例えば、球状の希土類元素含有粒子と、円柱状の希土類元素含有粒子とを組み合わせただけのものであってもよい。また、希土類元素含有粒子としては、互いに異なる組成を有する2種以上の粒子を混合したものであってもよい。

[0033] また、希土類元素含有粒子としては、希土類元素を含有する希土類元素化合物の粒子の表面に、導電性及び熱伝導率の高い金属により被覆層が形成されたものであってもよい。このような導電性及び熱伝導率の高い金属としては、銀、金、ニッケル、又は、銅などが挙げられる。

[0034] 本発明で用いる希土類元素含有粒子は、その表面を疎水化処理したものであってもよい。疎水化処理した希土類元素含有粒子を用いることにより、重合性組成物中において該粒子の凝集・沈降を防止でき、また、重合性組成物を塊状重合して得られるノルボルネン系樹脂中において該粒子の分散を均一にすることができる。疎水化処理に用いられる処理剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ステアリン酸等の脂肪酸、油脂、界面活性剤、ワックス等を挙げることができる。なお、当該処理剤は、重合性組成物中に希土類元素含有粒子と共に単に配合して用いることもできる。

[0035] 前記処理剤としては、重合性組成物に希土類元素含有粒子を配合しても、粘度が低く、チキソ性（静止時の粘度）が上昇しにくいことから、ノルボルネン構造を有する炭化水素基を少なくとも1つ有するシランカップリング剤を用いるのが好ましい。当該シランカップリング剤は、モノマーとしても機能しうるが、本発明ではシランカップリング剤として扱う。かかるシランカップリング剤の具体例としては、ビスクロヘプテニルトリメトキシシラン、ビスクロヘプテニルトリエトキシシラン、ビスクロヘプテニルエチルトリメトキシシラン、ビスクロヘプテニルエチルトリエトキシシランなどが挙げられる。また、前記処理剤としては、上記以外のシランカップリング剤、たとえば、ビニルトリメトキシシランなどの、ノルボルネン構造を有しないシランカップリング剤を用いることができる。前記処理剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。本発明の重合性組成物中の処理剤の含有量としては、好ましくは0.1～5質量%、より好ましくは0.3～2質量%、さらに好ましくは0.5～1質量%である。

[0036] 本発明の重合性組成物における、希土類元素含有粒子の含有量は、重合性組成物全体100質量%中、好ましくは4～90質量%、より好ましくは10～88質量%、さらに好ましくは20～87質量%であり、さらにより好ましくは70～86質量%であり、特に好ましくは75～85質量%である。希土類元素含有粒子の含有量を上記範囲とすることにより、未硬化時の重合性組成物の流動性を十分に高いものとしながら、超電導線材に対する保護性能を十分なものとすることができる。

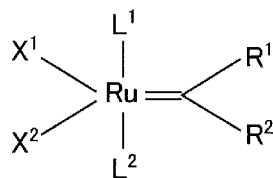
[0037] 本発明で用いるメタセシス重合触媒は、ノルボルネン系モノマーを開環重合できるものであれば特に限定されず、公知のものを使用することができる。

[0038] 本発明で用いるメタセシス重合触媒は、遷移金属原子を中心原子として、複数のイオン、原子、多原子イオン及び／又は化合物が結合してなる錯体である。遷移金属原子としては、第5、6及び8族（長周期型周期表、以下同様）の原子が使用される。それぞれの族の原子は特に限定されないが、第5

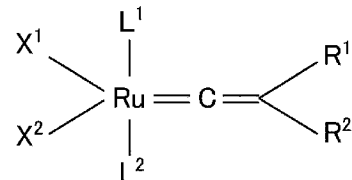
族の原子としては、例えば、タンタルが挙げられ、第6族の原子としては、例えば、モリブデンやタングステンが挙げられ、第8族の原子としては、例えば、ルテニウムやオスミウムが挙げられる。これら遷移金属原子の中でも、第8族のルテニウムやオスミウムが好ましい。すなわち、本発明で使用されるメタセシス重合触媒としては、ルテニウム又はオスミウムを中心原子とする錯体が好ましく、ルテニウムを中心原子とする錯体がより好ましい。ルテニウムを中心原子とする錯体としては、カルベン化合物がルテニウムに配位してなるルテニウムカルベン錯体が好ましい。ここで、「カルベン化合物」とは、メチレン遊離基を有する化合物の総称であり、($>C:$)で表されるような電荷のない2価の炭素原子(カルベン炭素)を持つ化合物をいう。ルテニウムカルベン錯体は、塊状開環重合時の触媒活性に優れるため、得られる重合体には未反応のモノマーに由来する臭気が少なく、生産性良く良質な重合体を得られる。また、酸素や空気中の水分に対して比較的安定であって、失活しにくいので、大気下でも使用可能である。メタセシス重合触媒は、一種類のみを使用してもよく、複数の種類を組み合わせ使用してもよい。

[0039] ルテニウムカルベン錯体としては、下記一般式(1)又は一般式(2)で表されるものが挙げられる。

[化1]



(1)



(2)

[0040] 上記一般式(1)及び(2)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでもよい炭素数1~20の有機基；であり、これらの基は、置換基を有していてもよく、また、互いに結合

して環を形成していてもよい。R¹及びR²が互いに結合して環を形成した例としては、フェニルインデニリデン基等の、置換基を有していてもよいインデニリデン基が挙げられる。

[0041] ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の有機基の具体例としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20のアルケニルオキシ基、炭素数2～20のアルキニルオキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～8のアルキルチオ基、カルボニルオキシ基、炭素数1～20のアルコキシカルボニル基、炭素数1～20のアルキルスルホニル基、炭素数1～20のアルキルスルフィニル基、炭素数1～20のアルキルスルホン酸基、炭素数6～20のアリールスルホン酸基、ホスホン酸基、炭素数6～20のアリールホスホン酸基、炭素数1～20のアルキルアンモニウム基、及び炭素数6～20のアリールアンモニウム基等を挙げることができる。これらの、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の有機基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、及び炭素数6～10のアリール基等を挙げることができる。

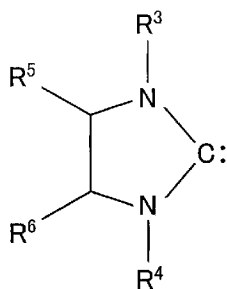
[0042] X¹及びX²は、それぞれ独立して、任意のアニオン性配位子を示す。アニオン性配位子とは、中心金属原子から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であり、例えば、ハロゲン原子、ジケトネート基、置換シクロペンタジエニル基、アルコキシル基、アリールオキシ基、カルボキシル基等を挙げることができる。

[0043] L¹及びL²は、ヘテロ原子含有カルベン化合物又はヘテロ原子含有カルベン化合物以外の中性電子供与性化合物を表す。ヘテロ原子含有カルベン化合物及びヘテロ原子含有カルベン化合物以外の中性電子供与性化合物は、中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ化合物である。触媒活性向上

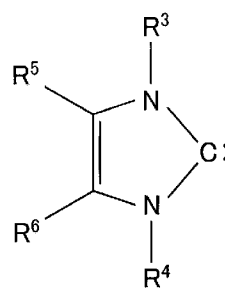
の観点からヘテロ原子含有カルベン化合物が好ましい。ヘテロ原子とは、周期律表第15族及び第16族の原子を意味し、具体的には、窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子、ヒ素原子、及びセレン原子等を挙げることができる。これらの中でも、安定なカルベン化合物が得られる観点から、窒素原子、酸素原子、リン原子、及び硫黄原子が好ましく、窒素原子がより好ましい。

[0044] 前記ヘテロ原子含有カルベン化合物としては、下記一般式(3)又は(4)で示される化合物が好ましく、触媒活性向上の観点から、下記一般式(3)で示される化合物がさらに好ましい。

[化2]



(3)



(4)

[0045] 上記一般式(3)及び(4)中、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでもよい炭素数1～20個の有機基；を表す。ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでもよい炭素数1～20の有機基の具体例は、上記一般式(1)及び(2)の場合と同様である。

また、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は任意の組合せで互いに結合して環を形成していてもよい。

[0046] なお、本発明の効果がより一層顕著になることから、R⁵及びR⁶が水素原子であることが好ましい。また、R³及びR⁴は、置換基を有していてもよいアリール基が好ましく、置換基として炭素数1～10のアルキル基を有するフェニル基がより好ましく、メシチル基がさらに好ましい。

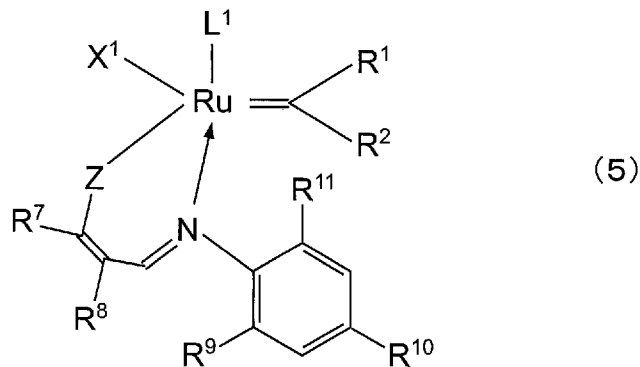
[0047] 前記中性電子供与性化合物としては、例えば、酸素原子、水、カルボニル類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、ホスフィナイト類、ホスファイト類、スルホキシド類、チオエーテル類、アミド類、イミン類、芳香族類、環状ジオレフィン類、オレフィン類、イソシアニド類、及びチオシアネート類等が挙げられる。

[0048] 上記一般式（１）及び（２）において、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 L^1 及び L^2 は、それぞれ単独で、及び／又は任意の組合せで互いに結合して、多座キレート化配位子を形成してもよい。

[0049] また、本発明で用いるルテニウムカルベン錯体としては、上記一般式（１）又は（２）で表される化合物の中でも、本発明の効果がより顕著になるという点より、上記一般式（１）で表される化合物が好ましく、中でも、以下に示す一般式（５）又は一般式（６）で表される化合物であることがより好ましい。

[0050] 一般式（５）を以下に示す。

[化3]



[0051] 上記一般式（５）中、 Z は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR^{12} 、 PR^{12} 又は AsR^{12} であり、 R^{12} は、水素原子；ハロゲン原子；又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでもよい炭素数１～２０の有機基；であるが、本発明の効果がより一層顕著になることから、 Z としては酸素原子が好ましい。

[0052] なお、 R^1 、 R^2 、 X^1 及び L^1 は、上記一般式（１）及び（２）の場合と同

様であり、それぞれ単独で、及び／又は任意の組み合わせで互いに結合して、多座キレート化配位子を形成しても良いが、 X^1 及び L^1 が多座キレート化配位子を形成せず、かつ、 R^1 及び R^2 は互いに結合して環を形成していることが好ましく、置換基を有していてもよいインデニリデン基であることがより好ましく、フェニルインデニリデン基であることがさらに好ましい。

また、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子又は珪素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の有機基の具体例としては、上記一般式(1)及び(2)の場合と同様である。

[0053] 上記一般式(5)中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、又は炭素数6～20のヘテロアリアル基で、これらの基は、置換基を有していてもよく、また、互いに結合して環を形成していてもよい。置換基の例としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又は炭素数6～10のアリアル基を挙げることができ、環を形成する場合の環は、芳香環、脂環及びヘテロ環のいずれであってもよいが、芳香環を形成することが好ましく、炭素数6～20の芳香環を形成することがより好ましく、炭素数6～10の芳香環を形成することがさらに好ましい。

[0054] 上記一般式(5)中、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の有機基；であり、これらの基は、置換基を有していてもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。また、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでいてもよい炭素数1～20の有機基の具体例としては、上記一般式(1)及び(2)の場合と同様である。

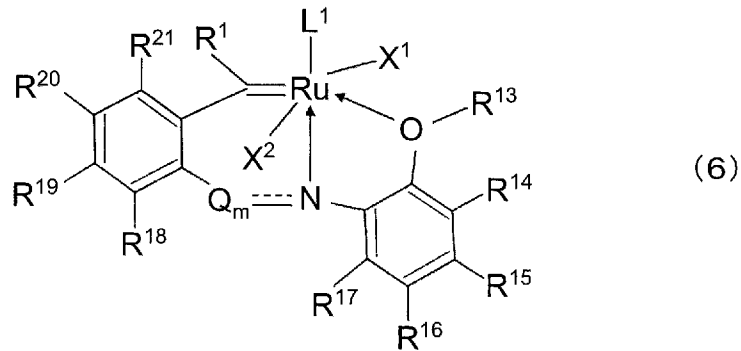
[0055] R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であることがより好ましい。

[0056] なお、上記一般式(5)で表わされる化合物の具体例及びその製造方法と

しては、例えば、国際公開第03/062253号（特表2005-515260）に記載のもの等が挙げられる。

[0057] 一般式（6）を以下に示す。

[化4]



[0058] 上記一般式（6）中、 m は、0又は1である。 m は1が好ましく、その場合、 Q は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、メチレン基、エチレン基又はカルボニル基であり、好ましくはメチレン基である。

[0059] 上記一般式（6）中、

[化5]

は、単結合又は二重結合であり、好ましくは単結合である。

[0060] R^1 、 X^1 、 X^2 及び L^1 は、上記一般式（1）及び（2）の場合と同様であり、それぞれ単独で、及び／又は任意の組み合わせで互いに結合して、多座キレート化配位子を形成してもよいが、 X^1 、 X^2 及び L^1 が多座キレート化配位子を形成せず、かつ、 R^1 は水素原子であることが好ましい。

[0061] $R^{13} \sim R^{21}$ は、水素原子；ハロゲン原子；又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでもよい炭素数1～20の有機基；であり、これらの基は、置換基を有していてもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。また、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子又は珪素原子を含んでもよい炭素数1～2

0の有機基の具体例としては、上記一般式（1）及び（2）の場合と同様である。

[0062] R^{13} は、好ましくは炭素数1～20のアルキル基、より好ましくは炭素数1～3のアルキル基であり、 R^{14} ～ R^{17} は、好ましくは水素原子であり、 R^{18} ～ R^{21} は、好ましくは水素原子又はハロゲン原子である。

[0063] なお、上記一般式（6）で表わされる化合物の具体例及びその製造方法としては、例えば、国際公開第11/079799（特表2013-516392）に記載のもの等が挙げられる。

[0064] メタセシス重合触媒の含有量は、反応に使用する重合性モノマーの全量1モルに対して、好ましくは0.005ミリモル以上であり、より好ましくは0.01～50ミリモル、さらに好ましくは0.015～20ミリモルである。

[0065] また、本発明の重合性組成物には、ラジカル発生剤、ジイソシアネート化合物、多官能（メタ）アクリレート化合物、及びその他の任意成分が、所望により含まれていてもよい。

[0066] ラジカル発生剤は、加熱によってラジカルを発生し、それにより、塊状重合により形成されるノルボルネン系樹脂において架橋反応を誘起する作用を有する。ラジカル発生剤が架橋反応を誘起する部位は、主にノルボルネン系樹脂中に含まれる炭素-炭素二重結合であるが、飽和結合部分でも架橋が生ずることがある。ラジカル発生剤としては、例えば、有機過酸化物、ジアゾ化合物及び非極性ラジカル発生剤が挙げられる。

[0067] 本発明の重合性組成物中におけるラジカル発生剤の量としては、反応に使用する重合性モノマーの全量100質量部に対して、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.5～5質量部である。

[0068] ジイソシアネート化合物としては、例えば、4,4'-ジイソシアン酸メチレンジフェニル（MDI）、トルエン-2,4-ジイソシアネート、4-メトキシ-1,3-フェニレンジイソシアネート、4-イソプロピル-1,3-フェニレンジイソシアネート、4-クロル-1,3-フェニレンジイソ

シアネート、4-ブトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、2, 4-ジイソシアネートジフェニルエーテル、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート (XDI)、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ベンジジンジイソシアネート、o-ニトロベンジジンジイソシアネート、及び4, 4'-ジイソシアネートジベンジル等の芳香族ジイソシアネート化合物；メチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、及び1, 10-デカメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添MDI、及び水添XDI等の脂環式ジイソシアネート化合物等や、これらのジイソシアネート化合物と低分子量のポリオールやポリアミンを、末端がイソシアネートとなるように反応させて得られるポリウレタンプレポリマー等が挙げられる。また、これらの化合物をイソシアヌレート体、ビュレット体、アダクト体、又はポリメリック体とした、多官能のイソシアネート基を有するもので、従来使用されている公知のものが、特に限定なく使用できる。そのようなものとしては、例えば、2, 4-トルイレンジイソシアネートの二量体、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス-(p-イソシアネートフェニル)チオフォスファイト、多官能芳香族イソシアネート化合物、多官能芳香族脂肪族イソシアネート化合物、多官能脂肪族イソシアネート化合物、脂肪酸変性多官能脂肪族イソシアネート化合物、ブロック化多官能脂肪族イソシアネート化合物等の多官能ブロック型イソシアネート化合物、ポリイソシアネートプレポリマー等が挙げられる。これらの中でも、入手容易性、及び取り扱い容易性に優れることから、多官能非ブロック型イソシアネート化合物である、芳香族ジイソシアネート化合物、脂肪族ジイソシアネート化合物、及び脂環式ジイソシアネート化合物が好適に用いられる。これらの化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

- 。
- [0069] なお、多官能ブロック型イソシアネート化合物とは、分子内の少なくとも2つのイソシアネート基を活性水素含有化合物と反応させて、常温では不活性としたものである。当該イソシアネート化合物は、一般的にはアルコール類、フェノール類、 ϵ -カプロラクタム、オキシム類、及び活性メチレン化合物類等のブロック剤によりイソシアネート基がマスクされた構造を有する。多官能ブロック型イソシアネート化合物は、一般的に常温では反応しないため保存安定性に優れるが、通常140~200℃の加熱によりイソシアネート基が再生され、優れた反応性を示しうる。
- [0070] ジイソシアネート化合物は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明の重合性組成物中におけるジイソシアネート化合物の配合量は、反応に使用する重合性モノマーの全量100質量部に対して、好ましくは0.5~20質量部、より好ましくは1~15質量部、さらに好ましくは2~10質量部である。
- [0071] また、本発明の重合性組成物を用いて得られるノルボルネン系樹脂の極低温における機械的特性をより向上させるという観点より、多官能（メタ）アクリレート化合物を用いてもよい。多官能（メタ）アクリレート化合物をジイソシアネート化合物と共に用いることで、ジイソシアネート化合物の活性水素反応性基が、多官能（メタ）アクリレート化合物に存在する水酸基と化学結合を形成し、これにより、ノルボルネン系樹脂の極低温における機械的特性をより高めることができる。多官能（メタ）アクリレート化合物としては、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート及びネオペンチルグリコールジメタクリレートが好ましい例として挙げられる。
- [0072] 多官能（メタ）アクリレート化合物は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明の重合性組成物中における多官能（メタ）アクリレート化合物の配合量は、反応に使用する重合性モノマーの全量100質量部に対して、好ましくは0.5~20質量部、より好ましくは1~

15質量部、さらに好ましくは2～10質量部である。

[0073] その他の任意成分としては、活性剤、活性調節剤、エラストマー、酸化防止剤（老化防止剤）、分散剤等が挙げられる。

[0074] 活性剤は、上述したメタセシス重合触媒の共触媒として作用し、該触媒の重合活性を向上させる化合物である。活性剤としては、例えば、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド等のアルキルアルミニウムハライド；これらのアルキルアルミニウムハライドの、アルキル基の一部をアルコキシ基で置換したアルコキシアルキルアルミニウムハライド；有機スズ化合物等が用いられる。活性剤の使用量は、特に限定されないが、重合性組成物で使用する全メタセシス重合触媒1モルに対して、0.1～100モルが好ましく、より好ましくは1～10モルである。

[0075] 活性調節剤は、後述のように2以上の反応原液を混合して重合性組成物を調製し、型内に注入して重合を開始させる際に、注入途中で重合が開始することを防止するために用いられる。

[0076] メタセシス重合触媒として周期表第5族又は第6族の遷移金属の化合物を用いる場合の活性調節剤としては、メタセシス重合触媒を還元する作用を持つ化合物等が挙げられ、アルコール類、ハロアルコール類、エステル類、エーテル類、ニトリル類等を用いることができる。中でもアルコール類及びハロアルコール類が好ましく、ハロアルコール類がより好ましい。

[0077] アルコール類の具体例としては、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール等が挙げられる。ハロアルコール類の具体例としては、1,3-ジクロロ-2-プロパノール、2-クロロエタノール、1-クロロブタノール等が挙げられる。

[0078] メタセシス重合触媒として、特にルテニウムカルベン錯体を用いる場合の活性調節剤としては、ルイス塩基化合物が挙げられる。ルイス塩基化合物としては、トリシクロペンチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスファイト、*n*-ブチルホスフィ

ン等のリン原子を含むルイス塩基化合物；*n*-ブチルアミン、ピリジン、4-ビニルピリジン、アセトニトリル、エチレンジアミン、*N*-ベンジリデンメチルアミン、ピラジン、ピペリジン、イミダゾール等の窒素原子を含むルイス塩基化合物等が挙げられる。また、ビニルノルボルネン、プロペニルノルボルネン及びイソプロペニルノルボルネン等の、アルケニル基で置換されたノルボルネンは、重合性モノマーであると同時に、活性調節剤としても働く。これらの活性調節剤の使用量は、用いる化合物によって適宜調整すればよい。

[0079] エラストマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体（SBR）、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体（SBS）、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体（SIS）、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）及びこれらの水素化物等が挙げられる。エラストマーを重合性組成物に溶解させて用いることにより、その粘度を調節することができる。また、エラストマーを添加することで、該組成物の塊状重合により形成されるノルボルネン系樹脂の耐衝撃性を改良できる。エラストマーの使用量は、重合性組成物中の重合性モノマーの全量100質量部に対して、好ましくは0.5~20質量部、より好ましくは2~10質量部である。

[0080] 酸化防止剤（老化防止剤）としては、フェノール系、リン系、アミン系等の各種のプラスチック・ゴム用酸化防止剤が挙げられる。分散剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤を任意に使用可能であるが、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

[0081] 本発明の重合性組成物は、公知の方法に従って、上記各成分を適宜混合することにより調製される。本発明の重合性組成物は、予備配合液を2以上調製しておき、塊状重合させてノルボルネン系樹脂とする直前に、2以上の予備配合液を、混合装置などを用いて混合することにより調製してもよい。予備配合液は、1液のみでは塊状重合しないが、全ての液を混合すると、各成

分を所定の割合で含む重合性組成物（各成分含有量の合計100質量%）となるように、上記した各成分を2以上の液に分けて調製される。すなわち、本発明の重合性組成物は、単独では重合反応を生じない2以上の予備配合液からなり、当該予備配合液を合わせることで重合性組成物を形成しうる重合性組成物であってもよい。このような2以上の反応原液の組み合わせとしては、用いるメタセシス重合触媒の種類により、下記（a）、（b）の二通りが挙げられる。

[0082] （a）：前記メタセシス重合触媒として、単独では重合反応活性を有しないが、活性剤を併用することで重合反応活性を発現するものを用いることができる。この場合は、ノルボルネン系モノマーを含む重合性モノマーと、活性剤とを含む予備配合液（A液）と、ノルボルネン系モノマーを含む重合性モノマーと、メタセシス重合触媒とを含む予備配合液（B液）とを用い、これらを混合することで重合性組成物を得ることができる。さらに、ノルボルネン系モノマーを含む重合性モノマーを含み、かつメタセシス重合触媒及び活性剤のいずれも含まない予備配合液（C液）を併用してもよい。

[0083] （b）：また、メタセシス重合触媒として、単独で重合反応活性を有するものを用いる場合は、ノルボルネン系モノマーを含む重合性モノマーを含む予備配合液（i）と、メタセシス重合触媒を含む予備配合液（ii）とを混合することで重合性組成物を得ることができる。このとき予備配合液（ii）としては、通常、メタセシス重合触媒を少量の不活性溶媒に溶解又は分散させたものが用いられる。このような溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素；メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシー-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類；テトラヒドロフラン等の環状エーテル類；ジエチルエーテル、ジクロロメタン、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル等が挙げられる。

[0084] ラジカル発生剤、ジイソシアネート化合物、多官能（メタ）アクリレート化合物などの任意成分は、前記予備配合液のいずれに含有させてもよいし、

又は、前記予備配合液以外の混合液の形で添加してもよい。

[0085] 上記予備配合液の混合に用いられる混合装置としては、例えば、反応射出成型法で一般的に用いられる衝突混合装置のほか、ダイナミックミキサーやスタティックミキサー等の低圧混合機等が挙げられる。

[0086] <樹脂含浸超電導コイル>

本発明の樹脂含浸超電導コイルは、100,000時間あたりの放射線照射量が1MGy以上である高線量環境下で用いられる樹脂含浸超電導コイルであって、上記した本発明の重合性組成物を塊状重合してなるノルボルネン系樹脂を、超電導コイルに含浸することにより形成されるものである。すなわち、本発明の樹脂含浸超電導コイルは、本発明の重合性組成物を塊状重合してなるノルボルネン系樹脂が超電導コイルに含浸したものである。

[0087] ここで、図1(A)は、本発明の一実施形態に係る樹脂含浸超電導コイル10の模式斜視図、図1(B)は、本発明の一実施形態に係る樹脂含浸超電導コイル10の模式断面図である。以下においては、図1(A)、図1(B)に示す本発明の一実施形態に係る樹脂含浸超電導コイル10を例示して、本発明の樹脂含浸超電導コイルについて説明するが、本発明は、図1(A)、図1(B)に示す態様に何ら限定されるものではない。

[0088] 図1(A)に示すように、本実施形態に係る樹脂含浸超電導コイル10は、巻枠20と、巻枠20を中心として形成された巻線体30とを備える。図1(B)は、図1(A)の**1b-1b**線に沿った、樹脂含浸超電導コイル10の断面図である。図1(B)に示すように、巻線体30は、超電導線材32と、線材保護層34とを備える。

[0089] 巻枠20は、例えば、ガラス繊維強化複合材料、高強度ポリエチレン繊維強化複合材料、ステンレス、アルミニウムなどで形成され、この巻枠20の回りに、超電導線材32が、同心円状に巻き回されて構成される。また、線材保護層34は、超電導線材32を保護するための保護層であり、本実施形態においては、線材保護層34は、上記した本発明の重合性組成物を塊状重合してなるノルボルネン系樹脂により構成される。

- [0090] なお、樹脂含浸超電導コイル10は、巻線体30の上面及び／又は下面に絶縁板を有するような構成であってもよい。
- [0091] 本実施形態の樹脂含浸超電導コイル10は、例えば、以下に説明する第1の製造方法、又は第2の製造方法により製造することができる。
- [0092] すなわち、第1の製造方法においては、超電導線材32を、上述した本発明の重合性組成物を塗布しながら、巻枠20により巻き上げ、次いで、重合性組成物を重合硬化させることにより、樹脂含浸超電導コイル10を製造する。
- [0093] 超電導線材32としては、例えば、超電導材料として、ニオブチタン合金、A15型金属間化合物（ニオブ3スズ、ニオブ3アルミ、バナジウム3ガリウムなど）、ニホウ化マグネシウム、イットリウムバリウム銅酸化物（ $YBa_2Cu_3O_7$ ：YBCO）又はガドリニウムバリウム銅酸化物（ $GdBa_2Cu_3O_7$ ：GdBCO）等を含む希土類バリウム銅酸化物（ $REBa_2Cu_3O_7$ ：REBCO）、ビスマスストロンチウム銅酸化物（ $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ ：Bi2212、 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ ：Bi2223）などを含有する線材などが挙げられる。また、超電導線材32の形状としては、例えば、丸線、矩形線、撚線及びテープ状線などが挙げられる。図1（B）には、超電導線材32がテープ状線である場合を例示して示している。
- [0094] また、超電導線材32としては、多層構造を有するものを用いてもよく、例えば、第1の安定化層、基板、中間層、超電導層、保護層、及び第2の安定化層の各層をこの順に有する構成とすることができる。
- [0095] 第1の安定化層は、銅又はアルミニウムなどの比熱の高い金属で形成することができ、基板は、ニッケル基合金、ステンレス、又は、銅などの高強度の金属で形成することができる。また、中間層は、複数の酸化物の積層構造とすることができ、超電導層は、上記した超電導材料で構成することができる。さらに、保護層は、例えば、銀、金、又は、白金で構成することができ、超電導層から酸素が拡散することを抑制する機能を有するものとしてことができ、第2の安定化層は、銅又はアルミニウムなどの比熱の高い金属で形

成することができる。

- [0096] 超電導線材 3 2 への重合性組成物の塗布は、例えば、超電導線材 3 2 を、送り出し手段からローラにより連続的に搬送し、重合性組成物中を通過させることにより行うことができる。超電導線材 3 2 の搬送速度は、重合性組成物が超電導線材 3 2 の表面に充分付着するよう、適宜調整すればよい。
- [0097] 重合性組成物としては、上記した 2 以上の予備配合液を、衝突混合装置にそれぞれ別個に導入して接触させ、混合することにより調製することができる。混合装置としては、例えば、反応射出成形（RIM）用の衝突混合装置や、ダイナミックミキサーやスタティックミキサー等の低圧混合装置を用いることができる。調製された重合性組成物は、超電導線材 3 2 の通過の用に供するため、適宜、任意のタンクなどに貯留することができる。なお、重合性組成物は次第に増粘してくる場合もあるが、超電導線材 3 2 に重合性組成物を均一に塗布するという観点より、超電導線材 3 2 を重合性組成物中に通過させる際には、重合性組成物の可使用時間（重合性組成物を得た時点から、重合性組成物が液体状からプリン状に変化して流動しなくなるまでの時間であり、ポットライフともいう。）未満とすることが望ましい。
- [0098] そして、重合性組成物中を通過した超電導線材 3 2 を、巻枠 2 0 により巻き上げ、次いで、重合性組成物を塊状重合により重合硬化させることで、樹脂含浸超電導コイル 1 0 を得ることができる。
- [0099] なお、超電導線材 3 2 が、その表面に絶縁層を有さないものである場合には、超電導線材 3 2 に絶縁テープを予め巻回することにより、周方向における超電導線材 3 2 間の絶縁を確保しておくか、あるいは、巻枠 2 0 による巻き取り時に、超電導線材 3 2 間に絶縁シートを挿入して、周方向における超電導線材 3 2 間の絶縁を確保しておくのが好ましい。絶縁テープや絶縁シートの材料としては、例えば、ポリイミド、アラミド繊維紙などが挙げられる。あるいは、超電導線材 3 2 の表面に、予めパラフィン、ワックス、又は、グリスなどを塗布してもよい。
- [0100] 超電導線材 3 2 とともに巻き上げられ、超電導線材 3 2 間、あるいは超電

導線材 32 の表面に、含浸・付着させた重合性組成物の重合硬化は、所望により乾燥させた後、例えば、雄型と雌型とで形成される金型に収納し、加熱することにより行うことができる。この際の加熱温度は、好ましくは 10～150℃、より好ましくは 30～120℃、さらに好ましくは 50～100℃であり、加熱時間は、好ましくは 20秒～20分、より好ましくは 20秒～5分である。また、加熱に際しては、所望により、金型に窒素ガスを封入し、好ましくは 0.1～1MPa の加圧を行ってもよい。そして、加熱終了後、金型を型開きして脱型することにより、樹脂含浸超電導コイル 10 を得ることができる。

[0101] あるいは、第 2 の製造方法として、次の方法を採用することもできる。すなわち、第 2 の製造方法においては、超電導線材 32 を、重合性組成物中に含浸させずに、巻枠 20 に巻き上げ、巻枠 20 に巻き上げた状態にて、超電導線材 32 に、重合性組成物を含浸させ、次いで、重合性組成物を重合硬化させることにより、樹脂含浸超電導コイル 10 を製造する。

[0102] 巻枠 20 に巻き上げた超電導線材 32 への重合性組成物の含浸は、種々の方法により行うことができる。例えば、上記した第 1 の製造方法の場合と同様に、得られた重合性組成物を任意のタンクなどに貯留し、その中に、超電導線材 32 を、巻枠 20 に巻き上げた状態にて、浸漬させ、一定時間維持することにより行うことができる。この場合において、重合性組成物の含浸は、超電導線材 32 を浸漬させる際に、空気等を真空引きして取り除き、減圧下で脱気しながら行ってもよく、さらに、窒素ガスを封入して加圧下に行ってもよい。あるいは、巻枠 20 に巻き上げた超電導線材 32 を、雄型と雌型とで形成される金型に収納し、空気等を真空引きして取り除き、減圧下で脱気しながら重合性組成物を、金型内に注入して行ってもよく、さらに、重合性組成物の注入後、窒素ガスを封入して加圧下に行ってもよい。重合性組成物を、巻枠 20 に巻き上げた超電導線材 32 に含浸させる際の圧力としては、好ましくは 0.1～1MPa である。

[0103] 巻枠 20 に巻き上げた超電導線材 32 に含浸させた重合性組成物の重合硬

化は、上記した第1の製造方法と同様にして行うことができ、第2の製造方法においても、加熱終了後、金型を型開きして脱型することにより、樹脂含浸超電導コイル10を得ることができる。

[0104] 以上のようにして、第1の製造方法又は第2の製造方法により、樹脂含浸超電導コイル10を得ることができるが、その他、例えば、超電導線材32に巻回する際に用いる絶縁テープや絶縁シートに予め、本発明の重合性組成物を含浸させてプリプレグとし、それを、予め超電導線材32に巻回するか、又は超電導線材32の巻枠20による巻き上げ時に、超電導線材32間に挿入し、超電導線材32を巻き上げた後、加熱して重合性組成物を重合硬化せしめることにより、本実施形態の樹脂含浸超電導コイル10を製造することもできる。

[0105] 本実施形態の樹脂含浸超電導コイル10の仕様としては、特に限定されるものではないが、例えば、内径は30～400mm、外径は100～1000mm、ターン数は100～5000の範囲とすることができる。

[0106] 本実施形態の樹脂含浸超電導コイル10は、上述した本発明の重合性組成物を塊状重合してなるノルボルネン系樹脂を備えるものである。本発明の重合性組成物を用いて得られるノルボルネン系樹脂は、上述した高線量環境下における耐久性に優れるものである。そのため、本発明の重合性組成物を用いて製造される樹脂含浸超電導コイルは、高線量環境下において安定的に長期間使用することができるものである。

[0107] また、本発明の重合性組成物を用いて得られるノルボルネン系樹脂は、極低温でも優れた機械的特性を有する一方で、樹脂含浸超電導コイル10を構成する超電導線材32との接着強度が比較的弱いという特性を有する。そのため、冷却時において、ノルボルネン系樹脂の熱収縮が発生した場合でも、熱収縮による引張応力による樹脂含浸超電導コイル10の破壊の発生を抑制できるものであり、これにより、クエンチの発生を有効に抑制できるものである。

[0108] さらに、本発明の重合性組成物を用いて得られるノルボルネン系樹脂は、

希土類元素含有粒子を含有する。希土類元素含有粒子は、蓄熱性に優れることから、本発明の重合性組成物を用いて得られるノルボルネン系樹脂を、極低温において、高比熱を呈するものとすることができ、これにより、クエンチの発生を有効に抑制できる。加えて、このような希土類元素含有粒子の作用により、発生した熱を吸収し温度上昇を緩和することができることから、樹脂含浸超電導コイルの熱暴走の発生を効果的に抑制できる。具体的には、本発明の重合性組成物を用いて得られるノルボルネン系樹脂の温度4 Kにおける比熱を、好ましくは3.0 J/K/kg以上、より好ましくは5.0 J/K/kg以上、さらに好ましくは10.0 J/K/kg以上、特に好ましくは15.0 J/K/kg以上といった高比熱を呈するものとすることができる。なお、ノルボルネン系樹脂の温度4 Kにおける比熱の上限は、特に限定されないが、たとえば、100 J/K/kg以下である。

[0109] そして、本実施形態の樹脂含浸超電導コイル10は、このような特性を活かし、100,000時間あたりの放射線照射量が、上述した範囲となるような高線量環境下において用いられる樹脂含浸超電導コイルとして、好適に用いることができる。本実施形態の樹脂含浸超電導コイル10は、具体的には、SuperKEKBなどの粒子加速器の磁場発生用の超電導コイルとして、好適に用いることができる。

実施例

[0110] 以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。なお、「部」及び「%」は、特に断りのない限り、質量基準である。

[0111] <曲げ強さ>

γ線照射前及びγ線照射後のノルボルネン系樹脂を用いて、JIS K7017に準拠して23℃で曲げ強度を測定した。

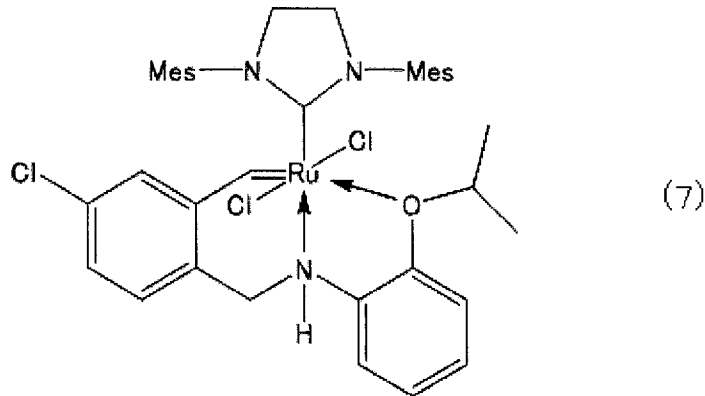
[0112] <実施例1>

RIMモノマー（日本ゼオン株式会社製）100部、光散乱法（レーザ回折／散乱法）により測定した個数基準でのモード径が0.9 μmであるGd₂

O₃粒子500部、カップリング剤1（ビニルトリメトキシシラン、信越化学工業株式会社製）1.5部、カップリング剤2（ビスクロヘプテニルエチルトリエトキシシラン、信越化学工業株式会社製）3部、及び分散剤（製品名「レオドールSP-030V」、イソプロピルトリスステアロイルチタネート、花王株式会社製）3部を混合し予備配合液（i）を得た。なお、上記のRIMモノマーは、ノルボルネン系モノマーとして、90部のジシクロペンタジエン及び10部のトリシクロペンタジエンを含有する。

[0113] メタセシス重合触媒として、式（7）で示すルテニウム触媒0.3部、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール（BHT、老化防止剤）30部、及びトリフェニルホスフィン30部をシクロペンタノン39.7部に溶解させ予備配合液（ii）を得た。

[化6]



（式中、Mesはメシチル基を表す。）

[0114] 成形用金型には、内部に縦245mm×横210mm×厚さ4mmの空間を有する2枚のステンレス板からなる平板成形品反応射出成形用金型を使用した。なお、この反応射出成形用金型は、一方のステンレス板の最下部に反応液注入孔を有する構造となっている。

[0115] そして、上記にて調製した予備配合液（i）及び（ii）を（i）：（ii）＝600：1（質量比）の割合で混合し、真空で脱泡後、反応液注入孔より、反応射出成形用金型内に注入し、40℃に加温したオーブンで30分加熱した後に120℃で60分加熱し、重合硬化したノルボルネン系樹脂を

得た。得られた（ γ 線照射前の）ノルボルネン系樹脂を用いて、上記方法に従って、曲げ強さを測定した。結果を表1に示す。

[0116] また、上記同様にノルボルネン系樹脂を2個得た。そして、 γ 線照射設備（量子科学技術研究開発機構高崎研コバルト60照射施設、100,000時間あたりの放射線照射量は1MGy以上）を用いて、得られたノルボルネン系樹脂の一方に対して γ 線を3~4MGy程度、もう一方に対して γ 線を5MGy程度照射し、 γ 線照射後のノルボルネン系樹脂を得た。 γ 線の具体的な照射量を表1に示す。 γ 線照射後のノルボルネン系樹脂を用いて、上記方法に従って、曲げ強さを測定した。結果を表1に示す。

[0117] <実施例2>

Gd₂O₃粒子に代えて、光散乱法（レーザ回折/散乱法）により測定した個数基準でのモード径が1.1 μ mであるGd₂O₂S粒子を用いた以外は、実施例1と同様にして、ノルボルネン系樹脂を得て、実施例1と同様に試験を行った。結果を表1に示す。

[0118] <実施例3>

Gd₂O₃粒子に代えて、光散乱法（レーザ回折/散乱法）により測定した個数基準でのモード径が1.1 μ mであるHoCu₂粒子を用いた以外は、実施例1と同様にして、ノルボルネン系樹脂を得て、実施例1と同様に試験を行った。結果を表1に示す。

[0119] なお、実施例1~3で得られた重合性組成物は低粘度であり、超電導コイルに適用した場合に、超電導コイルに対し十分な含浸性を示し、これにより、樹脂含浸超電導コイルの製造に好適に用いることができるものであった。

[0120] [表1]

表1

実施例1			実施例2			実施例3		
Gd ₂ O ₃ 粒子			Gd ₂ O ₂ S粒子			HoCu ₂ 粒子		
照射線量 (MGy)	曲げ強さ (MPa)	増加率 (%)	照射線量 (MGy)	曲げ強さ (MPa)	増加率 (%)	照射線量 (MGy)	曲げ強さ (MPa)	増加率 (%)
0	72.3	-	0	33.0	-	0	10.7	-
3.42	73.1	1	3.33	50.2	52	3.38	52.6	389
5.18	91.3	26	5.13	60.2	83	4.88	42.4	294

[0121] 表1から明らかなように、実施例1～3の重合性組成物は、 γ 線を3～4 MGy程度照射した場合にも、 γ 線を5 MGy程度照射した場合にも、十分な曲げ強度を有するノルボルネン系樹脂を与えることができるものであった。そのため、ノルボルネン系モノマー、希土類元素含有粒子、及びメタセシス重合触媒を含む重合性組成物が、高線量環境下（100,000時間あたりの放射線照射量が1 MGy以上である高線量環境下）における耐久性に優れた樹脂含浸超電導コイルを製造することができることが確認された。

[0122] さらに、得られたノルボルネン系樹脂は極低温でも優れた機械的特性を有し、しかも、超電導コイルを構成する巻線を構成する材料に対する接着強度が比較的低いという特性を有している。そのため、超電導コイルの冷却時において、ノルボルネン系樹脂の熱収縮が発生した場合でも、熱収縮による引張応力による超電導コイルの破壊の発生を抑制でき、クエンチの発生を有効に抑制することができる。

[0123] 加えて、実施例1のノルボルネン系樹脂について、測定装置として、物理特性評価システム（製品名「PPMS」、日本カンタムデザイン社製）を用いて、温度4 Kにおける比熱を測定した。その結果、実施例1のノルボルネン系樹脂は、温度4 Kにおける比熱が20 J/K/kgと高いものであった。そのため、超電導コイルに適用した場合、実施例1のノルボルネン系樹脂は、その優れた蓄熱性により、クエンチの発生を有効に抑制でき、さらには、発生した熱を吸収して温度上昇を緩和し、結果として、熱暴走の発生を効果的に抑制できるため、通電安定性が高い信頼性に優れた樹脂含浸超電導コイルが得られる。また、実施例1のノルボルネン系樹脂は放熱性にも優れており、得られる樹脂含浸超電導コイルは短時間での冷却が可能である。

符号の説明

- [0124] 10…樹脂含浸超電導コイル
20…巻枠
30…巻線体
32…超電導線材

3 4 …線材保護層

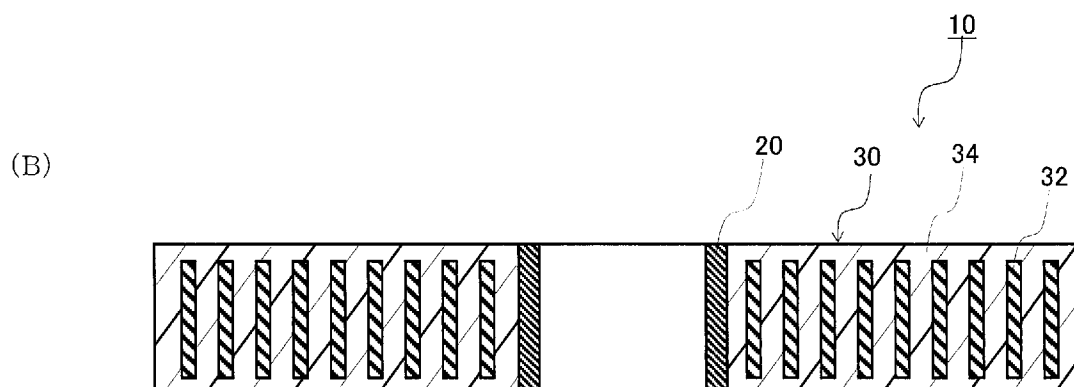
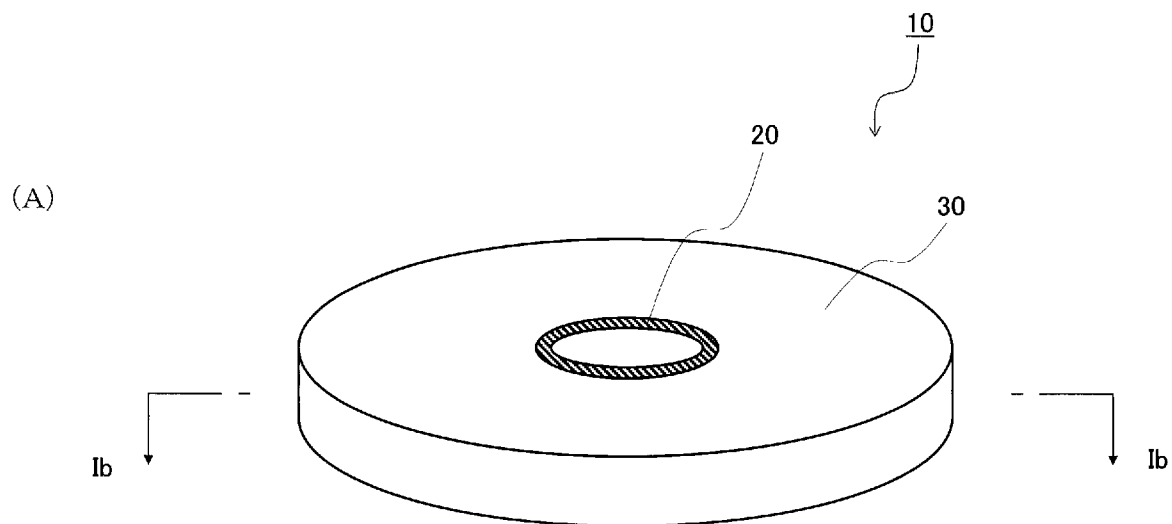
請求の範囲

- [請求項1] 100,000時間あたりの放射線照射量が1MGy以上である高線量環境下で用いられる樹脂含浸超電導コイル用の重合性組成物であって、
- ノルボルネン系モノマー、希土類元素含有粒子、及びメタセシス重合触媒を含む重合性組成物。
- [請求項2] 前記希土類元素含有粒子が、セリウム、プラセオジウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、ホルミウム及びエルビウムから選択される少なくとも一種の希土類元素を含有する請求項1に記載の重合性組成物。
- [請求項3] 前記希土類元素含有粒子の含有量が、4～90質量%である請求項1又は2に記載の重合性組成物。
- [請求項4] 前記ノルボルネン系モノマーが、ジシクロペンタジエンを50質量%以上含む請求項1～3のいずれかに記載の重合性組成物。
- [請求項5] 前記ノルボルネン系モノマーが、三環体および五環体を含む請求項1～4のいずれかに記載の重合性組成物。
- [請求項6] シランカップリング剤をさらに含有する請求項1～5のいずれかに記載の重合性組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の重合性組成物であって、
- 単独では重合反応を生じない2以上の予備配合液からなり、前記予備配合液を合わせることで前記重合性組成物を形成しうる重合性組成物。
- [請求項8] 前記樹脂含浸超電導コイルが、粒子加速器の磁場発生用の超電導コイルである請求項1～7のいずれかに記載の重合性組成物。
- [請求項9] 100,000時間あたりの放射線照射量が1MGy以上である高線量環境下で用いられる樹脂含浸超電導コイルであって、
- 請求項1～8のいずれかに記載の重合性組成物を塊状重合してなるノルボルネン系樹脂を、超電導コイルに含浸してなる樹脂含浸超電導コイル。

[請求項10] 前記ノルボルネン系樹脂の温度4 Kにおける比熱が 3.0 J/K/kg 以上である請求項9に記載の樹脂含浸超電導コイル。

[図1]

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/022670**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01F 6/06(2006.01)i; **C08G 61/08**(2006.01)i; **C08L 65/00**(2006.01)i
 FI: H01F6/06 120; C08L65/00; C08G61/08 ZAA

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01F6/06; C08G61/08; C08L65/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/118614 A1 (RIMTEC CORPORATION) 09 June 2022 (2022-06-09) paragraphs [0013], [0015], [0023], [0028]-[0030], [0075], [0080], [0100], [0101]	1-10
A	JP 2020-47740 A (TOSHIBA CORPORATION) 26 March 2020 (2020-03-26) paragraphs [0113]-[0121], fig. 12	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August 2024

Date of mailing of the international search report

27 August 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/022670

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/118614 A1	09 June 2022	EP 4257627 A1 paragraphs [0018], [0022], [0030], [0035]-[0038], [0086], [0091], [0112]-[0114]	

JP 2020-47740 A	26 March 2020	CN 116569282 A (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01F 6/06(2006.01)i; C08G 61/08(2006.01)i; C08L 65/00(2006.01)i FI: H01F6/06 120; C08L65/00; C08G61/08 ZAA		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01F6/06; C08G61/08; C08L65/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2022/118614 A1 (RIMTEC株式会社) 09.06.2022 (2022-06-09) 0013, 0015, 0023, 0028-0030, 0075, 0080, 0100-0101段落	1-10
A	JP 2020-47740 A (株式会社東芝) 26.03.2020 (2020-03-26) 0113-0121段落、図12	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	19.08.2024	国際調査報告の発送日 27.08.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 後藤 嘉宏 5D 3660 電話番号 03-3581-1101 内線 3549	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/022670

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/118614 A1	09.06.2022	EP 4257627 A1 0018, 0022, 0030, 0035-0038, 0086, 0091, 0112-0114段落 CN 116569282 A	
JP 2020-47740 A	26.03.2020	(ファミリーなし)	