

(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
2017年6月8日(08.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/094467 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 1/06 (2006.01) *B60C 5/14* (2006.01)
A63B 41/00 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083315
- (22) 国際出願日: 2016年11月10日(10.11.2016)
- (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 2015-235399 2015年12月2日(02.12.2015) JP
- (71) 出願人: ブリヂストンスポーツ株式会社
(BRIDGESTONE SPORTS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1056127 東京都港区浜松町2-4-1 Tokyo (JP).
株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 近藤 拓(KONDO Taku); 〒3680005 埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内 Saitama (JP). 神田 彰(KANDA Akira); 〒3680005 埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内 Saitama (JP). 西井 雅之(NISHII Masayuki); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

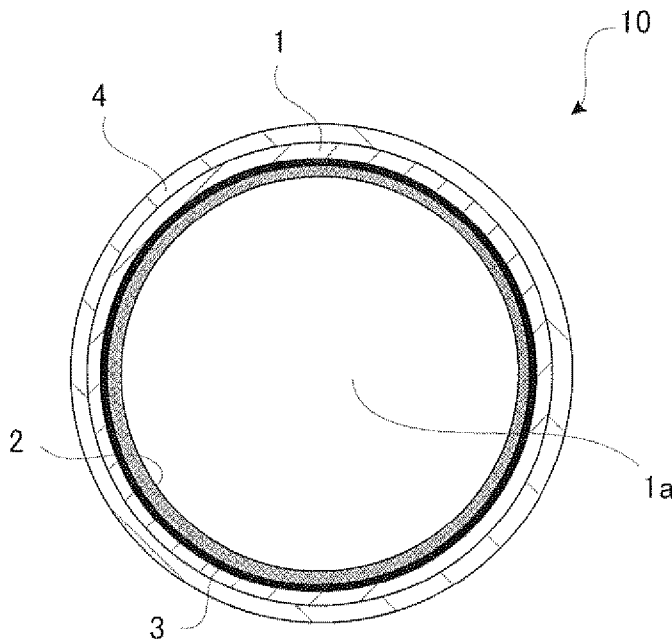
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (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, 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).

[続葉有]

(54) Title: HOLLOW STRUCTURAL MEMBER

(54) 発明の名称: 中空構造体



(57) Abstract: The present invention pertains to a product having a hollow structure for maintaining an internal pressure, particularly a pneumatic tire or a sports ball such as a tennis ball or a soccer ball, and provides a hollow structural member having a rubber core with a hollow interior, characterized in that an inner side surface or an outer side surface of the rubber core is coated with a layer having a thickness of 0.5 to 2000 μm and containing polyvinyl alcohol. The hollow structural member of the present invention makes it possible to maintain an internal pressure in the hollow part of the rubber core over an extended period of time.

(57) 要約: 本発明は、特に、空気入りタイヤ、或いはテニスボールやサッカーボールなどのスポーツ用ボールであって、内圧を保持するために中空構造を有する製品に関するものであり、内部が中空であるゴム製のコアを有する中空構造体において、上記ゴム製コアの内側面または外側面に、厚みが0.5～2000 μm の範囲内であるポリビニルアルコールを含む層を被覆することを特徴とする。本発明の中空構造体によれば、ゴ

ム製コアの中空部の内圧を長期に亘り保持することができる。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：中空構造体

技術分野

[0001] 本発明は、空気入りタイヤ、或いはテニスボールやサッカーボールなどスポーツ用ボールであって、内圧を保持するために中空構造を有する製品に関するものであり、更に詳述すると、長期に亘り内圧を保持することができる中空構造体に関する。

背景技術

[0002] タイヤやスポーツ用のボール等の中空構造を有し、且つ伸縮性を示す製品、即ち、内部に空気を充填して形状を保持する製品においては、内部の空気等のガスが長期に亘って抜け出し、内圧が低下する問題がしばしば発生する。これは、上記構造体が主にゴムを主成分として構成されることが理由であり、ゴムは他の有機高分子材料と比べてポリマー熱運動が活発であり、ポリマー間の自由体積が大きいために、伸縮性を追求するためトレードオフの結果としてガスバリア性が低くなっている。

[0003] 例えば、タイヤにおいては、ゴムの高分子の中でも比較的ポリマー集合体の秩序が高く、ガスバリア性の優れたブチルゴムがインナーライナーとして用いられているが、長期間使用後では、空気圧の低下が不可避であり、定期的な点検などのメンテナンスが求められている。

[0004] また、テニスボールにおいては、缶で密閉した新品を開封したと同時に、内圧低下が始まり、およそ2週間足らずで、多くのプレーヤーが打感の悪化を感じるものである。テニスボールの内圧低下率は、1ヶ月で概ね15%～20%低下することが多い。

[0005] このようなガス充填且つ伸縮性の構造体に対するガスバリア性を改善する先行技術としては、特開2012-250368号公報には、ガスバリア性に優れたエチレンービニルアルコール共重合体（EVOH樹脂）とウレタン層とをサブミクロンレベルの厚さで交互積層したフィルム状のバリア材料が

提案されている。

[0006] しかしながら、上記技術においては、バリア材料がフィルム状であるため、ゴムとの積層物を形成するためには、接着力確保の観点から未加硫のゴムに対してフィルムを積層させる必要があった。また、加硫済みで且つ球形等の平面上ではない構造においては積層時にシワが寄るなどの加工面での一定の制限があった。

[0007] また、特開昭60-126176号公報には、天然ゴムの半球（シェル）内壁に、ガス高バリア性樹脂として、エチレン・ビニルアルコール共重合体（EVOH）を採用した硬式テニスボールが提案されている。

[0008] しかしながら、上記のテニスボールについては、バリア性が不足する場合があります、また、ガスバリア層の内側に疎水性の層を形成する必要があった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2012-250368号公報

特許文献2：特開昭60-126176号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、ゴム製コアの中空部の内圧を長期に亘り保持することができる中空構造体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

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、内部が中空であるゴム製のコアを有する中空構造体において、上記ゴム製コアの内側面または外側面に、ポリビニルアルコールを含む層を被覆することにより、ゴム製コアの中空部の内圧を長期に亘り保持し得ることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

[0012] 即ち、ポリビニルアルコールは、ビニルアルコール部位の分子間水素結合

によってポリマーの熱運動が抑えられ、酸素や窒素と言った気体分子の拡散を抑制する効果が知られている。ポリマー単独の空気バリア性（空気不透過性）は、先行技術として使用されるエチレン・ビニルアルコール（EVOH）よりも優れているものの、融点と分解点が近いために、押出し成型など高温での加工が難しく、従って、バリア材料としてはエチレン・ビニルアルコール共重合体が主に普及してきた。しかしながら、前述したように球形等の、平面上ではない構造への膜形成という点では、エチレン・ビニルアルコール共重合体には形状追従性に課題があるのに対し、ポリビニルアルコールは水溶性であるため塗布による加工が可能であるという利点を応用して、本発明をなすに至ったものである。また、ポリビニルアルコールは水溶性であるために、水溶性の可塑剤、例えばグリセリン等によっても、柔軟化が可能となり、タイヤやボールといった構造体に変形がかかる内面部位に好適に用いられることが分かった。

[0013] 従って、本発明は、下記〔1〕～〔14〕の中空構造体を提供する。

〔1〕 内部が中空であるゴム製のコアを有する中空構造体において、上記ゴム製コアの内側面または外側面に、厚みが $0.5 \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲内であるポリビニルアルコールを含む層を被覆することを特徴とする中空構造体。

〔2〕 上記ポリビニルアルコールのけん化度が $20 \sim 100$ モル％である〔1〕記載の中空構造体。

〔3〕 上記ポリビニルアルコールが、主鎖であるビニルアルコール単位に対して、 $0.1 \sim 70$ モル％の有機系官能基で変性されたものである〔1〕又は〔2〕記載の中空構造体。

〔4〕 上記ポリビニルアルコール 100 質量部に対して、可塑剤を $1 \sim 150$ 質量部の範囲で配合する〔1〕、〔2〕又は〔3〕記載の中空構造体。

〔5〕 上記可塑剤が、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリオキシエチレン、テトラオキシエチレン及びペンタオキシエチレンの群から選ばれる 1 種又は 2 種以上組み合わせたものである〔4〕記載の

中空構造体。

〔６〕上記ポリビニルアルコール１００質量部に対して、水溶性高分子を１～１００質量部の範囲で混合する〔４〕又は〔５〕記載の中空構造体。

〔７〕上記水溶性高分子が、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アミロース及びでんぷんの群から選ばれる１種又は２種以上組み合わせたものである〔６〕記載の中空構造体。

〔８〕上記のポリビニルアルコールを含む層が、コアの内表面又は外表面に、接着剤または粘着剤を介して密着してなる〔１〕～〔７〕のいずれか１項記載の中空構造体。

〔９〕上記の接着剤または粘着剤が、ゴム系、ウレタン系及びアクリル系の群から選ばれる有機高分子からなる〔１〕～〔８〕のいずれか１項記載の中空構造体。

〔１０〕上記のポリビニルアルコールを含む層の厚みが１～５００μmである〔１〕～〔９〕のいずれか１項記載の中空構造体。

〔１１〕上記のポリビニルアルコールを含む層には、シリカ、アルミナ、クレー状鉱物、マイカ、炭酸カルシウム、樹脂、木粉及びコルク粉の群から選ばれるフィラー類が含有される〔１〕～〔１０〕のいずれか１項記載の中空構造体。

〔１２〕中空構造体が空気入りタイヤである〔１〕～〔１１〕のいずれか１項記載の中空構造体。

〔１３〕中空構造体が、コア内部に空気を充填してなるスポーツ用ボールである〔１〕～〔１１〕のいずれか１項記載の中空構造体。

〔１４〕上記スポーツ用ボールが、テニスボールまたはサッカーボールである〔１３〕記載の中空構造体。

発明の効果

〔００１４〕 本発明の中空構造体によれば、ゴム製コアの中空部の内圧を長期に亘り保持することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の中空構造体の一例として、テニスボールを示した概略断面図である。

[図2]図1のテニスボールを製造する工程・手順を示した説明図である。

[図3]本発明の中空構造体の他の例として、空気入りタイヤを示した幅方向の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明につき、更に詳しく説明する。

本発明の中空構造体は、内部が中空であるゴム製のコアを有する。そして、このゴム製コアの内側面または外側面には、ポリビニルアルコールを含む層が形成される。

[0017] 上記のゴム製コアの材質としては、例えば、天然ゴム（NR）及び各種の合成ゴムが挙げられ、合成ゴムとしては、ブチルゴム（IIR）（ハロゲン化ブチルゴムを含む）、ブタジエンゴム（BR）、イソプレンゴム（IR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、クロロプレンゴム（CR）、ニトリルゴム（NBR）、エチレンプロピレンゴム（EPM, EPDM）、シリコーンゴム（Q）、クロロスルホン化ポリエチレンゴム（CSM）、アクリルゴム（ACM）、ウレタンゴム（U）、フッ素ゴム（FKM）、多硫化ゴム（T）を単独で、または上記のゴムを2種以上組み合わせた材質が採用され、中空構造体の各種用途により適宜選定される。

[0018] ここで、ポリビニルアルコールを含む層（以下、「PVA含有層」と言う。）について説明すると、PVA含有層に含まれるポリビニルアルコールの割合は、樹脂材料の伸縮性及つガスバリア性能を十分に発揮させる点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80質量%以上である。

[0019] PVA含有層は、ポリビニルアルコール（PVA）樹脂溶液を塗布またはディッピングし、所定条件下で乾燥することにより得ることができる。この際の条件として、使用される溶媒としては水が好ましい。使用される樹脂溶液中のPVA樹脂の濃度は、特に制限はないが、増粘等を勘案すると、1質

量%以上10質量%以下であることが好適である。また、樹脂溶液の塗布後は、熱風乾燥器等により、50℃以上100℃以下で乾燥することが好ましい。

[0020] PVA含有層中のポリビニルアルコールは、市販品を用いることができ、例えば、クラレ社製の商品名「ポバール PVA117」等が例示される。

[0021] 上記ポリビニルアルコールのけん化度については、特に制限はないが、20～100モル%であることが好適であり、より好ましくは50～100モル%である。けん化度は、JIS K 6726（1994年度版）に記載された測定方法に基づいて行われる。

[0022] 上記ポリビニルアルコールについては、特に限定はなく、ビニルアルコール単位のみからなるホモポリマーであってもよいし、ビニルアルコールとこれに共重合可能なモノマーとからなるコポリマー（以下、「PVAコポリマー」と表記することがある。）であってもよい。これらポリビニルアルコール樹脂は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。前記ポリビニルアルコール樹脂は、その製法によっては特に限定されず、例えば、ポリ酢酸ビニル等のビニルエステル系重合体をけん化することにより得られるものを用いることができる。この場合、ビニルエステル単位を形成するためのビニルエステル単量体としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニル等が挙げられる。これらの中では、良好な生産性でPVAを得る点から、酢酸ビニルを採用することが好ましい。

[0023] PVAコポリマーを構成する共重合可能なモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン等の α -オレフィン類、アクリル酸及びその塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸及びその塩、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル等のメタクリル酸エ

ステル類、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、エチレングリコールビニルエーテル、1,3-プロパンジオールビニルエーテル、1,4-ブタンジオールビニルエーテル等のヒドロキシ基含有のビニルエーテル類、アリルアセテート、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル類、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基等のオキシアルキレン基を有する単量体、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類、酢酸イソプロペニル、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等のヒドロキシ基含有の α -オレフィン類またはそのエステル化物、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等のN-ビニルアミド類、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸または無水イタコン酸等に由来するカルボキシル基を有する単量体、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等に由来するスルホン酸基を有する単量体、ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミン等に由来するカチオン基を有する単量体が挙げられる。

- [0024] 上記ポリビニルアルコールについては、主鎖であるビニルアルコール単位に対して、好ましくは0.1～70モル%、上限値として、より好ましくは20モル%以下、さらに好ましくは10モル%の有機系官能基で変性することができる。この数値が大きくなると、コア中空部の内圧の低下が大きくなる場合があり、また、上記数値が小さくなると、中空構造体硬度が硬くなり、バウンドが下がる場合がある。
- [0025] 上記ポリビニルアルコールについては、ポリマー中に架橋構造を有するものを採用することができる。この場合、架橋構造を有するポリビニルアルコール中の架橋部位は、ポリビニルアルコール中の水酸基と容易に反応させる点から、エステル結合、アセタール結合、或いはエーテル結合から形成されることが好適である。また、ポリビニルアルコールに架橋構造を形成させる一例としては、架橋剤としてアジピン酸を用い、このアジピン酸をポリビニルアルコールのジメチルスルホキシド（DMSO）溶液に所定量配合し、カルボジイミド系縮合剤存在条件下で、所望の架橋構造を形成することができる。
- [0026] PVA含有層には、ポリビニルアルコール樹脂に柔軟性を付与するべく、各種の可塑剤を含有させることができる。この可塑剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリオキシエチレン、テトラオキシエチレン及びペンタオキシエチレンの群から選ばれる1種又は2種以上組み合わせて使用することができる。可塑剤の配合量は、PVA含有層中のポリビニルアルコール100質量部に対して、1～150質量部の範囲とすることが好適である。上限値として、より好ましくは100質量部以下、さらに好ましくは60質量部以下、最も好ましくは40質量部以下である。下限値としては、より好ましくは5質量部以上、さらに好ましくは10質量部以上、最も好ましくは20質量部以上である。この数値が大きくなると、コア中空部の内圧の低下が大きくなり、中空構造体の硬度が軟化する場合がある。また、上記数値が小さくなると、硬度が硬く、バウンドが下がる場合がある。

[0027] PVA含有層には、各種の水溶性高分子を含有させることができる。PVA含有層に水溶性高分子を添加する目的は、ポリビニルアルコール樹脂に柔軟性を持たせるためである。水溶性高分子としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アミロース、でんぷん等の群から選ばれる1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。水溶性高分子の配合量は、PVA含有層中のポリビニルアルコール100質量部に対して、1～100質量部の範囲で混合することが好適であり、より好ましくは1～20質量部である。この数値が大きくなると、バウンドが下がり、更に内圧の低下が大きくなる場合がある。

[0028] 更には、上記PVA含有層には、補強の目的及びバリア性を向上させる目的で、各種のフィラー類を適宜配合することができ、これらのフィラー類としては、例えば、シリカ、アルミナ、クレイ状鉱物、マイカ、炭酸カルシウム、樹脂、木粉及びコルク粉の群から選択し、1種単独で或いは2種以上組み合わせて採用することができる。

[0029] なお、上記PVA含有層には、必要に応じて、表面調整剤、レベリング剤、消泡剤、或いは、これらの混合物を含有することが可能である。この場合、上記の添加剤が、アクリル系ブロック共重合体、ポリシロキサン（シリコーン樹脂）、アルキロールアンモニウム塩、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、シリコーン変性アクリル樹脂、水酸基含有シリコーン変性アクリル樹脂、及び、これらの混合物の群から選ばれる物質からなることが好適である。

[0030] また、上記のPVA含有層が、コアの内表面又は外表面に、接着剤または粘着剤を介して密着してなることが好適である。この場合、上記の接着剤または粘着剤は、ゴム系接着剤、ウレタン系接着剤及びアクリル系接着剤の群から選ばれる有機高分子材料からなる。この場合、接着剤または粘着剤の選定に際しては、コア材料である基材ゴムの伸縮性や中空構造体の形状や大きさに適宜追従し、且つ、内圧低下を防止する機能を十分に付与するため、接

着剤または粘着剤となる硬化物の貯蔵弾性率 (E') が 1.0×10^4 以上であることが好適である。この貯蔵弾性率 (E') が上記数値範囲よりも小さいと、接着剤または粘着剤が液状になりすぎて垂れてしまうおそれがある。そして、接着剤層（粘着剤層）の厚さは、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることが好適である。

[0031] 上記の PVA 含有層の厚みについては、特に制限はないが、 $0.5 \sim 2000 \mu\text{m}$ であることが好適であり、その構造体の目的や用途に応じて適宜選定される。例えば、中空構造体が自動車用タイヤであれば、好ましくは $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、特に $300 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好適である。また、中空構造体がテニスボールであれば、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $20 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好適である。

[0032] 上記 PVA 含有層は、単層のほか、2 層以上の複数層に形成することもできる。この場合、2 層以上に設けられた PVA 含有層は、内圧保持の目的のため、けん化度の高いポリビニルアルコールにより形成することができるが、耐久性をより向上させるために、ゴム側の PVA 含有層については、けん化度の低いポリビニルアルコールにより形成することが好適である。けん化度の低いポリビニルアルコールは比較的柔軟性があり、ゴム材料の追従性が高いものである。一方、けん化度の高いポリビニルアルコールは、薄くても硬い感触があって比較的割れやすいという傾向がある。このため、ゴム側の PVA 含有層は、けん化度の低いポリビニルアルコールを主材料とすることにより、ゴムとの密着性を向上させると共に、エア側側の PVA 含有層は、けん化度の高いポリビニルアルコールを主材料とすることにより、高いガスバリア性を得ることができる。従って、本発明で用いる PVA 含有層を上記のように 2 層以上の複数層に形成することにより、耐久性とガスバリア性とをより向上させることができる。この場合、ゴム側の PVA 含有層のポリビニルアルコールのけん化度が $10 \sim 90$ モル%の範囲であり、エア側側の PVA 含有層のポリビニルアルコールのけん化度が $80 \sim 100$ モル%の範囲とすることが好適であり、且つ、ゴム側の PVA 含有層のポリビニルアルコ

ールよりもエア側側のPVA含有層のポリビニルアルコールの方が、けん化度が高いことが望ましい。

[0033] 本発明の中空構造体は、空気入りタイヤ、或いはテニスボールやサッカーボールなどスポーツ用ボールであって、内圧を保持するために中空構造を有する製品に好適に使用することができる。

[0034] 例えば、図1には、本発明の中空構造体の一例として、テニスボールを示した概略断面図が示される。図1のテニスボール10は、ゴム基材層としてのコア1と該コアを被覆するフェルト4を有する。このコア1は、一対のハーフシェル状の加硫ゴムを加圧雰囲気下で圧縮成形することにより、中空部1aを有する球体に形成される。そして、コア中空部1aの圧力（内圧）が高く維持されたテニスボール10を製造するものである。また、上記コア1の内側面には、接着剤層3を介してPVA含有層2が形成されている。このPVA含有層2は、PVA樹脂溶液を、所定条件下で、塗布・乾燥させてなるものである。この塗布方法には、特に制限はなく、スプレー、刷毛、或いはディッピングにより塗布することができる。

[0035] 具体的には、図2（A）～（D）の順により説明すると、先ず、図2（A）に示すように、加硫済みのゴムからなる一対のハーフシェル1，1を用意する。次に、ハーフシェル1の内面に接着剤3を塗布し、その後に、PVA樹脂溶液を塗布してPVA含有層2を形成する（図2（B）参照）。次に、上記の加硫済みのゴムと同種のゴム材料を溶剤に溶解させた材料5を用意し、これを図2（C）に示すように、ハーフシェル1の合わせ目に沿って塗布する。そして、一定の圧力環境下で加熱圧縮成形（加硫）を行い、図2（D）に示すように、中空部1aを有する球体を形成する。なお、特に図示してはいないが、その後に、フェルト裏にラテックスが塗布されたフェルトを球体の外表面に貼り付け、この状態で球体全体を加硫し、所望のテニスボールが完成する。

[0036] また、自動車用の空気入りタイヤの場合には、例えば、図3に示すように、タイヤ11の内側表面に、PVA含有層2を所定条件下で、塗布し、乾燥

させて形成させることができる。

実施例

[0037] 以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[0038] 〔実施例 1 ～ 17 及び比較例 1, 2〕

表 1 に示すポリビニルアルコール樹脂組成物を調製し、該樹脂組成物をテニスボールのコアとなるハーフシェル内面又は外面に刷毛により塗布し、所定厚さを有する実施例及び比較例の各例の PVA 含有層を形成した。この際、接着剤として、タッキファイヤー（荒川化学社製の商品名「AM-1000T」）を使用した。具体的には、下記の各実施例及び比較例で説明する。

[0039] 〔実施例 1〕

ポリビニルアルコール樹脂粒子（PVA 樹脂粒子）として、クラレ製の商品名「ポバール PVA 117」を使用し、PVA 樹脂粒子 10g に 100g の純水を加えて、95℃、1 時間の条件で攪拌することにより PVA 樹脂溶液を得た。この溶液にグリセリン（関東化学社製）を 2g 加えて攪拌・溶解させた。

タッキファイヤー（荒川化学社製の商品名「AM-1000T」）の 10 質量％水溶液をウェスにしみこませ、これによりテニスボール用コアとなるハーフシェル内面を処理した。その後、上記ポリビニルアルコール溶液を刷毛により塗布し、その直後に 80℃で熱風乾燥を行い、これらの一連の操作を 2 回行うことにより、膜厚 $50\mu\text{m} \pm 5\mu\text{m}$ の均一な塗膜を形成した。次いで、ハーフシェルの接合部に、接着剤として、コア用ゴムと同類の配合ゴムを溶剤で溶かした材料を塗布した。得られた 1 対のハーフシェルを金型圧力容器に仕込み、常圧対比 + 100kPa の加圧環境下で接合し、140℃、10 分間の条件で加硫して所望のテニスボール用コアを作製した。

[0040] 〔実施例 2〕

PVA 樹脂粒子として、クラレ製の商品名「ポバール PVA 117」10g を、ジメチルスルホキシド（DMSO）300mL に加熱・溶解させた後

、カプロン酸を3 g 加え、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロンO、1 g を加えて、80℃、6時間の条件で攪拌した。反応溶液を5000 mL のメタノールで再沈殿させ、ろ過を2回繰り返し行い、固形物を回収して乾燥させることにより、変性ポリビニルアルコール樹脂溶液（変性PVA樹脂溶液）を得た。この変性PVAの主鎖のビニルアルコール単位に対する官能基導入率は、10モル%であった。この溶液にグリセリン（関東化学社製）を2 g 加えて攪拌・溶解させた。その後の手順は、上記の実施例1と同様である。

[0041] [実施例3]

実施例2に記載の変性PVAを作製する手順でカプロン酸を15 g 加える工程以外は実施例2と同じである。この変性PVAの主鎖のビニルアルコール単位に対する官能基導入率は、50モル%であった。

[0042] [実施例4]

実施例2に記載の変性PVAを作製する手順でカプロン酸を20 g 加える工程以外は実施例2と同じである。この変性PVAの主鎖のビニルアルコール単位に対する官能基導入率は、70モル%であった。

[0043] [実施例5]

グリセリンに代えて、プロピレングリコール2 g（東京化成社製）を、PVA樹脂粒子10 g に100 g の純水を加えたPVA樹脂溶液に対して攪拌・溶解させた以外は、実施例2と同じである。

[0044] [実施例6～8]

PVA樹脂溶液中のPVA樹脂粒子100質量部に対するグリセリンの配合量を20質量部から、それぞれ「5質量部」「40質量部」及び「150質量部」に代えた以外は、実施例2と同じである。

[0045] [実施例9～11]

PVA樹脂溶液中のPVA樹脂粒子100質量部に対して、ポリアクリル酸（東京化成社製）を、それぞれ表1に示す配合量により、混合した以外は、実施例2と同じである。

[0046] 〔実施例 1 2〕

実施例 2 と同様の手順で得られた変性 P V A 1 0 g を、1 0 0 g の純水に加えて 9 5 ℃、1 時間の条件で攪拌することで溶解させ、変性 P V A 樹脂溶液を得た。この溶液に、シリカ（東ソー・シリカ社製の商品名「N i p s i l V N 3」）1 g と、グリセリン（関東化学社製）2 g を加えて攪拌・溶解させた。その後の手順は、実施例 2 と同様である。

[0047] 〔実施例 1 3〕

実施例 2 と同様の手順で得られた変性 P V A 1 0 g を、1 0 0 g の純水に加えて 9 5 ℃、1 時間の条件で攪拌することで溶解させた。この溶液に、クレーとしてカオリナイト（平均粒径 1 μ m、アスペクト比 5 0 0、層間距離 0. 7 n m）1 g とグリセリン（関東化学社製）を 2 g 加えて攪拌・溶解させた。その後の手順は、実施例 2 と同様である。

[0048] 〔実施例 1 4〕

変性 P V A 樹脂溶液をハーフシェル内面に塗布して形成される膜厚を 1 0 0 μ m に調整した以外は、実施例 2 と同様である。

[0049] 〔実施例 1 5〕

変性 P V A 樹脂溶液をハーフシェル内面に塗布して形成される膜厚を 1 μ m に調整した以外は、実施例 2 と同様である。

[0050] 〔実施例 1 6〕

実施例 2 で記載したように、ハーフシェルの内面に変性 P V A 樹脂溶液を塗布して所定厚の塗膜を有するコアを作製した。その後、コアの外表面にタッキファイヤー（荒川化学社製の商品名「A M - 1 0 0 0 T」）の 1 0 質量 % 水溶液をウェスにしみこませ、これによりハーフシェルの外表面を処理した。次いで、実施例 2 記載の変性 P V A 樹脂溶液を刷毛により塗布し、表 1 に示す所定の膜厚を有する塗膜を形成した。

[0051] 〔実施例 1 7〕

ハーフシェル内面には何も施さずに球状コアを成形し、該コアの外表面にタッキファイヤー（荒川化学社製の商品名「A M - 1 0 0 0 T」）の 1 0 質

量％水溶液をウェスにしみこませ、これによりハーフシェルの外表面を処理した。次いで、実施例2記載の変性PVA樹脂溶液を刷毛により塗布し、コアの外表面に、表1に示す所定の膜厚を有する塗膜を形成した。

[0052] [比較例1]

ハーフシェル内面及び外面には何も施さずに球状コアを成形した。即ち、一对のハーフシェルを用意し、該ハーフシェルの接合部に、接着剤として、コア用ゴムと同類の配合ゴムを溶剤で溶かした材料を塗布した。その後、1対の上記ハーフシェルを金型圧力容器に仕込み、常圧対比+100kPaの加圧環境下で接合し、140℃、10分間の条件で加硫して所望のテニスボール用コアを作製した。

[0053] [比較例2]

変性PVA樹脂溶液をハーフシェル内面に塗布して形成される膜厚を0.1μmに調整した以外は、実施例2と同様である。

[0054] [表1]

		ポリビニルアルコール	可塑剤		水溶性高分子		フィラー		内面	外面
		変性率 (モル%)	種類	混合量	種類	混合量	種類	混合量	膜厚 (μm)	膜厚 (μm)
実施例	1	0%	グリセリン	20部	無し	0	無し	0	50	0
	2	10%	グリセリン	20部	無し	0	無し	0	50	0
	3	50%	グリセリン	20部	無し	0	無し	0	50	0
	4	70%	グリセリン	20部	無し	0	無し	0	50	0
	5	10%	プロピレングリコール	20部	無し	0	無し	0	50	0
	6	10%	グリセリン	5部	無し	0	無し	0	50	0
	7	10%	グリセリン	40部	無し	0	無し	0	50	0
	8	10%	グリセリン	150部	無し	0	無し	0	50	0
	9	10%	グリセリン	20部	ポリアクリル酸	10部	無し	0	50	0
	10	10%	グリセリン	20部	ポリアクリル酸	80部	無し	0	50	0
	11	10%	グリセリン	20部	ポリアクリル酸	100部	無し	0	50	0
	12	10%	グリセリン	20部	無し	0	シリカ	20部	50	0
	13	10%	グリセリン	20部	無し	0	クレー	20部	50	0
	14	10%	グリセリン	20部	無し	0	無し	0	100	0
	15	10%	グリセリン	20部	無し	0	無し	0	1	0
	16	10%	グリセリン	20部	無し	0	無し	0	50	50
	17	10%	グリセリン	20部	無し	0	無し	0	0	50
比較例	1	膜無し								
	2	10%	グリセリン	20部	無し	0	無し	0	0.1	0

* なお、表中の各成分の混合量(部)は、ポリビニルアルコール100質量部に対する配合部数を示す。

[0055] 得られた各実施例及び比較例のコアの表面にフェルトを貼り付け、加硫接着してテニスボールを作製した。そして、内圧測定用の圧力計を用いて、初

期のボール内圧（圧力量）を測定した。その結果を表 2 及び表 3 に示す。また、ボールの硬度、戻り硬度及びバウンドも下記の方法により測定した。その結果を表 2 及び表 3 に併記する。

[0056] ボール内圧及び内圧低下率

テニスボールを室温 20～25℃で 1 ヶ月放置した後のボール内圧（大気圧との圧力量の差）を 20℃の環境下で測定し、初期のボール内圧低下率を算出した。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

[0057] ボールの硬度、戻り硬度及びバウンド

ボールの硬度については、ボールに一定荷重（18ポンド＝8.165 kg）をかけた時のボールの変形量を測定した。

戻り硬度については、ボールに一定荷重（18ポンド＝8.165 kg）をかけて硬度を測定した後、変形量 1 inch（2.54 cm）まで圧縮し、その後圧縮を解除していった時の 18ポンド荷重時の変形量を測定した。

バウンドについては、床上 100 inch（254 cm）の高さからコンクリート床上にボールを落下させた時のバウンド量を測定した。

なお、上記の測定方法は、ITF（国際テニス連盟）規定のルールブック（ITF APPROVED TENNIS BALLS, CLASSIFIED SURFACES & RECOGNISED COURTS 2015 a guide to products and test methods の Part A : The Ball）に準じて測定している。

[0058] [表2]

テニスボール	比較例 1	比較例 2	実 施 例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
内圧低下率 (%)	17	17	2	4	6	8	4	3	6	12
硬度 (cm)	0.61	0.6	0.55	0.58	0.59	0.59	0.58	0.55	0.59	0.61
戻り硬度 (cm)	0.87	0.87	0.82	0.85	0.85	0.85	0.85	0.82	0.85	0.87
バウンド (cm)	149	147	133	138	140	143	138	135	140	149
初期ボール内圧 (kPa)	87	87	96	93	92	90	93	88	92	87

[0059]

[表3]

テニスボール	実 施 例								
	9	10	11	12	13	14	15	16	17
内圧低下率 (%)	3	3	4	2	2	2	14	2	4
硬度 (cm)	0.59	0.58	0.57	0.55	0.55	0.54	0.61	0.54	0.58
戻り硬度 (cm)	0.85	0.85	0.85	0.82	0.82	0.83	0.87	0.83	0.85
バウンド (cm)	137	136	135	133	133	132	149	132	138
初期ボール内圧 (kPa)	95	94	93	97	97	98	87	98	93

[0060] 表2の内圧低下率の結果より、以下のことが考察される。

比較例に示すように、従来1ヶ月で内圧が15%以上低下していたが、各実施例では、内圧低下を抑制し、長期に亘り、内圧を85%以上保持することができた。従って、いずれの実施例においても、内圧低下に対する改善が見られた。

符号の説明

- [0061] 1 コア（ゴム基材層）
- 1 a 中空部
- 2 PVA含有層
- 3 接着剤層
- 4 フェルト
- 5 ハーフシェル接着剤
- 10 テニスボール
- 11 タイヤ

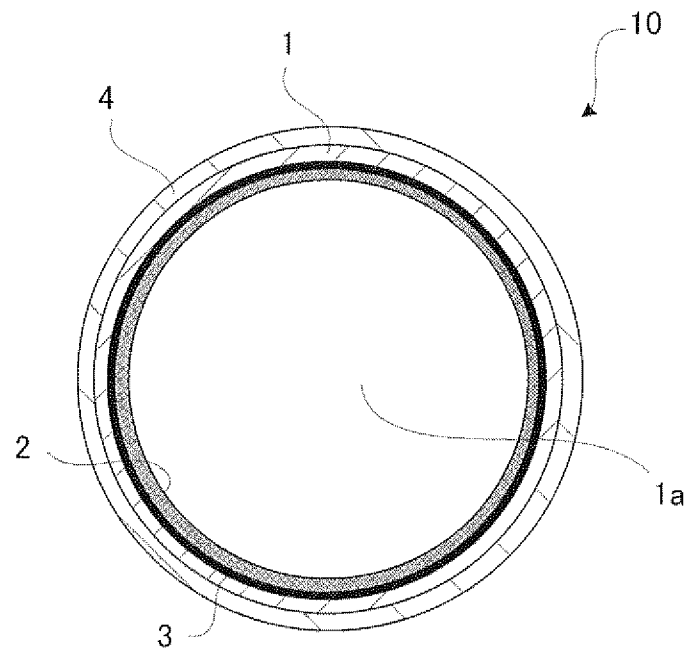
請求の範囲

- [請求項1] 内部が中空であるゴム製のコアを有する中空構造体において、上記ゴム製コアの内側面または外側面に、厚みが0.5～2000 μ mの範囲内であるポリビニルアルコールを含む層を被覆することを特徴とする中空構造体。
- [請求項2] 上記ポリビニルアルコールのけん化度が20～100モル%である請求項1記載の中空構造体。
- [請求項3] 上記ポリビニルアルコールが、主鎖であるビニルアルコール単位に対して、0.1～70モル%の有機系官能基で変性されたものである請求項1又は2記載の中空構造体。
- [請求項4] 上記ポリビニルアルコール100質量部に対して、可塑剤を1～150質量部の範囲で配合する請求項1、2又は3記載の中空構造体。
- [請求項5] 上記可塑剤が、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリオキシエチレン、テトラオキシエチレン及びペンタオキシエチレンの群から選ばれる1種又は2種以上組み合わせたものである請求項4記載の中空構造体。
- [請求項6] 上記ポリビニルアルコール100質量部に対して、水溶性高分子を1～100質量部の範囲で混合する請求項4又は5記載の中空構造体。
- [請求項7] 上記水溶性高分子が、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アミロース及びでんぷんの群から選ばれる1種又は2種以上組み合わせたものである請求項6記載の中空構造体。
- [請求項8] 上記のポリビニルアルコールを含む層が、コアの内表面又は外表面に、接着剤または粘着剤を介して密着してなる請求項1～7のいずれか1項記載の中空構造体。
- [請求項9] 上記の接着剤または粘着剤が、ゴム系、ウレタン系及びアクリル系の群から選ばれる有機高分子からなる請求項1～8のいずれか1項記

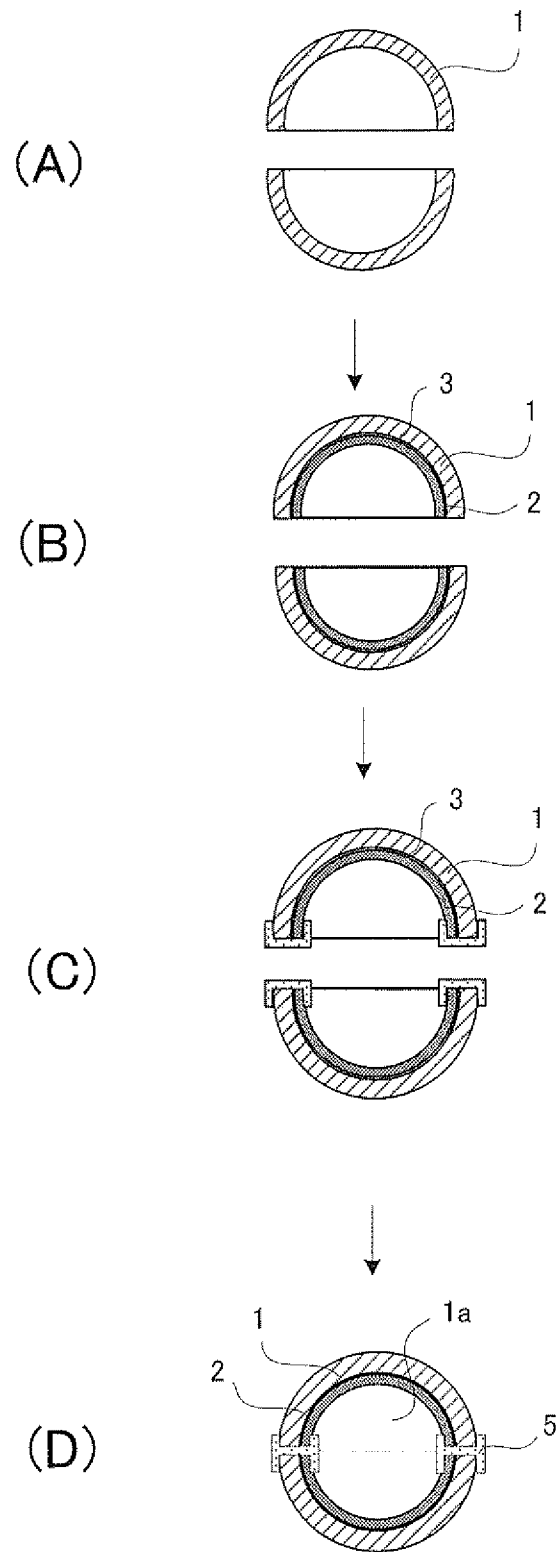
載の中空構造体。

- [請求項10] 上記のポリビニルアルコールを含む層の厚みが1～500 μ mである請求項1～9のいずれか1項記載の中空構造体。
- [請求項11] 上記のポリビニルアルコールを含む層には、シリカ、アルミナ、クレー状鉱物、マイカ、炭酸カルシウム、樹脂、木粉及びコルク粉の群から選ばれるフィラー類が含有される請求項1～10のいずれか1項記載の中空構造体。
- [請求項12] 中空構造体が空気入りタイヤである請求項1～11のいずれか1項記載の中空構造体。
- [請求項13] 中空構造体が、コア内部に空気を充填してなるスポーツ用ボールである請求項1～11のいずれか1項記載の中空構造体。
- [請求項14] 上記スポーツ用ボールが、テニスボールまたはサッカーボールである請求項13記載の中空構造体。

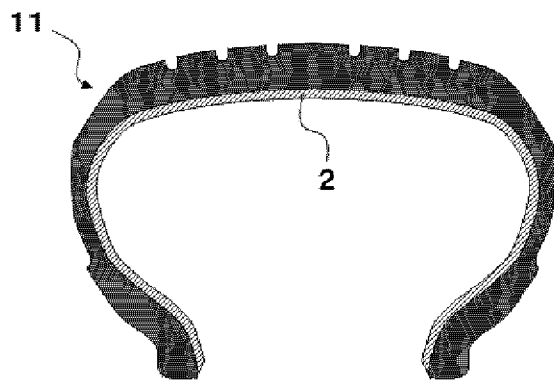
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B1/06(2006.01)i, A63B41/00(2006.01)i, B60C5/14(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i

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)

B32B1/00-43/00, A63B41/00, B60C5/14, C08J7/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 Y	JP 5-229064 A (Kuraray Co., Ltd.), 07 September 1993 (07.09.1993), claims; paragraphs [0006], [0007], [0011], [0019]; examples 1 to 3 (Family: none)	1-5, 8-10 3-7, 11
X Y	JP 2004-196254 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 15 July 2004 (15.07.2004), claims; paragraphs [0028], [0039], [0040], [0045], [0050], [0051]; examples 1, 2 & US 2005/0098252 A1 claims; paragraphs [0093], [0040], [0052] to [0055], [0071], [0072]; examples & EP 1418199 A1 & DE 60318290 D & DE 60318290 T & CN 1496865 A	1, 2, 8-12 3-7, 11

☒ 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

"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
25 January 2017 (25.01.17)

Date of mailing of the international search report
07 February 2017 (07.02.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083315

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-93992 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), claims; examples 1 to 5 & US 2008/0087350 A1 claims; examples & DE 102007049330 A	1, 2, 10 3, 4, 5, 11
X Y	JP 2012-501759 A (Primo Sport Holdings, LLC), 26 January 2012 (26.01.2012), claims; paragraphs [0065] to [0067]; example 14 & US 2010/0069183 A1 claims; paragraphs [0080] to [0082]; example 14 & US 2013/0165281 A1 & WO 2010/028400 A2 & EP 2331214 A1	1, 2, 10, 13, 14 3-7, 11
Y	JP 6-220287 A (Kuraray Co., Ltd.), 09 August 1994 (09.08.1994), claims; paragraphs [0001], [0002], [0008] (Family: none)	6, 7
E, A	JP 2016-222826 A (Bridgestone Corp.), 28 December 2016 (28.12.2016), claims; paragraphs [0021], [0022], [0060], [0061] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B1/06(2006.01)i, A63B41/00(2006.01)i, B60C5/14(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i

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））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, A63B41/00, B60C5/14, C08J7/04

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 Y	JP 5-229064 A（株式会社クラレ）1993.09.07, 特許請求の範囲, [0006], [0007], [0011], [0019], 実施例1-3（ファミリーなし）	1-5, 8-10 3-7, 11
X Y	JP 2004-196254 A（住友ゴム工業株式会社）2004.07.15, 特許請求の範囲, [0028], [0039], [0040], [0045], [0050], [0051], 実施例1, 2 & US 2005/0098252 A1, クレーム, [0093], [0040], [0052]-[0055], [0071], [0072], 実施例& EP 1418199 A1 & DE 60318290 D & DE 60318290 T & CN 1496865 A	1, 2, 8-12 3-7, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

25.01.2017

国際調査報告の発送日

07.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

増田 亮子

4 S

9267

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 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 Y	JP 2008-93992 A (東海ゴム工業株式会社) 2008.04.24, 特許請求の 範囲, 実施例 1-5 & US 2008/0087350 A1, クレーム, 実施例 & DE 102007049330 A	1, 2, 10 3, 4, 5, 11
X Y	JP 2012-501759 A (プリモ スポーツ ホールディングス、エルエ ルシー) 2012.01.26, 特許請求の範囲, [0065]-[0067], 実施例 14 & US 2010/0069183 A1, クレーム, [0080]-[0082], 実施例 14 & US 2013/0165281 A1 & WO 2010/028400 A2 & EP 2331214 A1	1, 2, 10, 13, 14 3-7, 11
Y	JP 6-220287 A (株式会社クラレ) 1994.08.09, 特許請求の範 囲, [0001], [0002], [0008] (ファミリーなし)	6, 7
E, A	JP 2016-222826 A (株式会社ブリヂストン) 2016.12.28, 特許請求 の範囲, [0021], [0022], [0060], [0061] (ファミリーなし)	1-14