

(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
2015 年 12 月 17 日(17.12.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/190086 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/20 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) C08L 101/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/002879
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 9 日(09.06.2015)
- (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 2014-121732 2014 年 6 月 12 日(12.06.2014) JP
特願 2014-235234 2014 年 11 月 20 日(20.11.2014) JP
- (71) 出願人: 東洋インキ S C ホールディングス株式会社(TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋三丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP). トーヨーカラー株式会社(TOYOCOLOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森田 雄(MORITA, Yu); 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 トーヨーカラー株式会社内 Tokyo (JP). 渡辺 克己(WATANABE, Katsumi); 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 トーヨーカラー株式会社内 Tokyo (JP). 名畑 信之(NAHATA, Nobuyuki); 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 トーヨーカラー株式会社内 Tokyo (JP). 増田 幹(MASUDA, Motoki); 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 トーヨーカラー株式会社内 Tokyo (JP). 平山 俊昭(HIRAYAMA, Toshiaki); 〒1048381

東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 トーヨーカラー株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 家入 健(IEIRI, Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目 3 3 番 8 アサヒビルディング 5 階 響国際特許事務所 Kanagawa (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, LAYERED PRODUCT, AND PROCESS FOR PRODUCING LAYERED PRODUCT

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、積層体及び積層体の製造方法

(57) Abstract: The present invention is a layered product which comprises a base and, superposed thereon, a carbon-nanotube-containing layer comprising carbon nanotubes and a resin. The layered product may further include a clear layer superposed on the carbon-nanotube-containing layer superposed. When the layered product is examined from the layer superposition direction, L* is 2.5 or less, a* is -2 to 2, and b* is -2 to 0.3. The carbon-nanotube-containing layer on the base has been formed by coating fluid application. The clear layer is a transparent resin or a glass. The values of L*, a*, and b* are values according to the L*a*b* color system defined in JIS Z 8729.

(57) 要約: 本発明は、基材上に、少なくともカーボンナノチューブと樹脂とを含んでなるカーボンナノチューブ含有層が積層された積層体である。前記積層体はカーボンナノチューブ含有層の積層面に、さらにクリア層が積層された積層体である。積層された面方向から測定した積層体の L* が 2.5 以下、a* が -2 以上 2 以下かつ b* が -2 以上 0.3 以下である。基材上のカーボンナノチューブ含有層が塗布して形成されてなる。クリア層が透明樹脂またはガラスである。ただし、L*、a* および b* は、JIS Z 8729 で規定される L* a* b* 表色系における値を表わす。



WO 2015/190086 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、積層体及び積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は樹脂組成物及び積層体に関する。更に詳しくは、カーボンナノチューブと樹脂とを含んでなる樹脂組成物に関する。また、該組成物を含むカーボンナノチューブ含有層が積層された積層体に関する。

背景技術

[0002] カーボンナノチューブは直径が数ナノメートルから数十ナノメートルの筒状炭素材料である。カーボンナノチューブは高い導電性及び機械的強度を有する。このためカーボンナノチューブは機能性材料として、電子工学及びエネルギー工学を含む幅広い分野への利用が期待されている。機能性材料の例は、燃料電池、電極、電磁波シールド材、導電性樹脂、電界放出ディスプレイ（FED）用部材、水素を始めとする各種ガスの吸蔵材料等である。

[0003] 上記機能性材料の開発例として、カーボンナノチューブを用いた導電性透明フィルムが知られている。例えば、特許文献1中では、透明基材の片面上にカーボンナノチューブ導電膜と透明保護膜とを積層させたものが提案されている。また、特許文献2中では、導電性透明フィルムの製造に際して、カーボンナノチューブ分散体を基材表面に塗工し、乾燥させた後、樹脂溶液を塗工する方法も提案されている。

[0004] 一方、上記機能性材料の開発例として、カーボンナノチューブを色材として使用した例は少ない。色材にはカーボンナノチューブに代えてカーボンブラックが用いられる。例えば特許文献3及び4に示されるように、漆黑性の樹脂塗工物、フィルム、成形物を得るため、カーボンブラックが用いられる。カーボンブラックは樹脂溶液や固形樹脂に均一に分散させられる。

[0005] しかし、カーボンブラックからなる色材は、明度（ L^* ）が高い傾向にある（すなわち灰色・白）。また、色度（ a^* 、 b^* ）がプラス方向（ $+a^*$ ：赤、 $+b^*$ ：黄）となる。ここで、 L^* 、 a^* 及び b^* は、JIS Z 8729で規

定される $L^*a^*b^*$ 表色系における値を表わす。このためカーボンブラックは、いわゆる「ピアノブラック」や「カラスの濡れ羽色」といった漆黒性を表現することが困難であった。

[0006] また、カーボンブラックを使用した成形物の色調は、カーボンブラックの一次粒子径に依存して変化する傾向にある。具体的には、一次粒子径が小さなカーボンブラックを使用すると、青味を呈する一方で黒度が低下する。このように、従来の黒色の色材では黒度と青味がトレードオフの関係にある。このため、青味があって、かつ黒度が高い色調、すなわち漆黒の色調を再現することは困難であった。

[0007] 特許文献5、6及び7は、カーボンブラックからなる色材の黒度の調製に関する。黒度の調製に際しては、例えばカーボンブラックの粒径や凝集粒サイズ等のコロイダル特性を変更する。またオゾン酸化、硝酸酸化といった表面処理をカーボンブラックに施す。かかる処理により、分散体中での分散状態を変更する。

[0008] また、フタロシアニンブルー等の有機顔料をカーボンブラックに添加する方法も知られる。かかる方法により色材は黒色に加えて青味を呈することができる。しかし、色材中の有機顔料の添加に伴い黒度が低下する。このため、かかる色材を含む成形体を直射日光下で観察すると、成形体上に赤味が浮いて観察される。この問題は、いわゆるブロンズ現象の発生として認識されている。

[0009] また、特許文献8、9、10では、塗装の質感を向上するために、最外表面での散乱を抑制する方法がとられている。かかる方法では、下地層の上に重ねるように、顔料を用いたカラーベース層を形成した後、カラークリヤー層を重ねる。しかしながら、カラーベース層に染料が使用されており、耐光性や耐候性に優れた塗膜構造を形成することができない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2010-192186号公報

特許文献2：特表2004-526838号公報

特許文献3：特開2001-179176号公報

特許文献4：特開2004-098033号公報

特許文献5：特開平6-122834号公報

特許文献6：特開平6-136287号公報

特許文献7：特開2008-285632号公報

特許文献8：特開平6-15223号公報

特許文献9：特開平8-71501号公報

特許文献10：特開2010-279899号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、上記従来の問題を解決するものである。すなわち本発明の課題は、青味を呈し、かつ黒度の高い樹脂組成物を提供することにある。言い換えれば漆黑性に優れた樹脂組成物を提供することにある。また、かかる樹脂組成物を有する積層体を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明の発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した。発明者らは、カーボンナノチューブと樹脂を含む樹脂組成物を積層することにより、漆黑性に優れた樹脂組成物の積層体を得られることを見出した。発明者らは、かかる発見を基に、本発明をするに至った。
- [0013] すなわち、本発明の一態様は、少なくともカーボンナノチューブと樹脂とを含んでなる樹脂組成物に関する。基材上に前記樹脂組成物を含んでなるとともに、膜厚が $10\mu\text{m}$ であるカーボンナノチューブ含有層が積層された積層体において、積層された面方向から積層体を測定した時、積層体の呈する L^* が2.5以下、 a^* が-2以上2以下、かつ b^* が-1.5以上0以下であることを特徴とする。ただし、 L^* 、 a^* 及び b^* は、JIS Z8729で規定される $L^*a^*b^*$ 表色系における値を表わす。
- [0014] また、本発明の他の態様は、基材上に、少なくともカーボンナノチューブ

と樹脂とを含んでなるカーボンナノチューブ含有層が積層された積層体に関する。カーボンナノチューブ含有層の膜厚が $10\mu\text{m}$ である際、積層された面方向から積層体を測定した時、積層体の呈する L^* が 2.5 以下、 a^* が -2 以上 2 以下、かつ b^* が -1.5 以上 0 以下であることを特徴とする。

[0015] 前記積層体では、前記カーボンナノチューブ含有層の積層面に、さらにクリア層が積層されていることが好ましい。積層された面方向から積層体を測定した時、該積層体の呈する L^* が 2.5 以下、 a^* が -2 以上 2 以下かつ b^* が -2 以上 0.3 以下であることが好ましい。

[0016] また、前記積層体では、積層された面方向から積層体を測定した時、波長 $380\sim780\text{nm}$ における平均反射率が 5% 以下であることが好ましい。

[0017] また、前記基材は、波長 $380\sim780\text{nm}$ における平均透過率が 5% 以下であることが好ましい。

[0018] また、本発明の他の態様は、基材上に、少なくともカーボンナノチューブと樹脂とを含んでなるカーボンナノチューブ含有層が積層され、カーボンナノチューブ含有層の積層面に、さらにクリア層が積層された積層体の製造方法である。積層された面方向から測定した時、積層体の呈する L^* が 2.5 以下、 a^* が -2 以上 2 以下かつ b^* が -2 以上 0.3 以下である。基材上のカーボンナノチューブ含有層が塗布して形成される。クリア層が透明樹脂またはガラスである。ただし、 L^* 、 a^* および b^* は、JIS Z 8729で規定される $L^*a^*b^*$ 表色系における値を表わす。

発明の効果

[0019] 本発明の樹脂組成物を使用することにより、漆黑性に優れた樹脂組成物が得られる。よって、高い漆黑性を有する色材が必要とされる様々な用途分野において、本発明で得られる樹脂組成物及び積層体を使用することが可能である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の樹脂組成物及び積層体について実施形態を参照しつつ詳しく説明する。

[0021] (1) 樹脂組成物 (a)

[0022] 本実施形態の樹脂組成物 (a) は少なくともカーボンナノチューブ (b) と樹脂 (c) を含む。

[0023] 本実施形態の樹脂組成物 (a) を得るには、カーボンナノチューブ (b) 及び樹脂 (c) を溶媒中に分散させる処理を行うことが好ましい。かかる処理を行うために使用される機材は特に限定されない。機材として例えば、ペイントコンディショナー (レッドデビル社製)、ボールミル、サンドミル (シンマルエンタープライゼス社製「ダイノーミル」)、アトライター、パールミル (アイリッヒ社製「DCPミル」)、コボールミル、バスケットミル、ホモミキサー、ホモナイザー (エム・テクニク社製「クレアミックス」)、湿式ジェットミル (ジーナス社製「ジーナスPY」)、ナノマイザー社製「ナノマイザー」、フーバーマラー、3本ロールミル、及びエクストルーダーが挙げられるが、これらに限定されない。

[0024] また、樹脂組成物 (a) を得るために高速攪拌機を使用することもできる。高速攪拌機として、例えば、ホモディスパー (PRIMIX社製)、フィルミックス (PRIMIX社製)、ディゾルバー (井上製作所社製) 及びハイパーHS (アシザワ・ファインテック社製) が挙げられるが、これらに限定されない。

[0025] 分散剤としては、界面活性剤又は樹脂型分散剤を使用することができる。界面活性剤は主にアニオン性、カチオン性、ノニオン性及び両性に分類される。樹脂 (c) の分散に要求される特性に応じて適宜好適な種類の分散剤を、好適な配合量で使用することができる。分散剤として好ましいのは樹脂型分散剤である。

[0026] アニオン性界面活性剤を選択する場合、その種類は特に限定されない。具体的には脂肪酸塩、ポリスルホン酸塩、ポリカルボン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンア

ルキルアリールエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸スルホン酸塩、グリセロールボレイト脂肪酸エステル及びポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステルが挙げられるが、これらに限定されない。さらに、具体的にはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステル塩及び β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩が挙げられるが、これらに限定されない。

[0027] またカチオン性活性剤としては、アルキルアミン塩類及び第四級アンモニウム塩類がある。具体的にはステアリルアミンアセテート、トリメチルヤシアンモニウムクロリド、トリメチル牛脂アンモニウムクロリド、ジメチルジオレイルアンモニウムクロリド、メチルオレイルジエタノールクロリド、テトラメチルアンモニウムクロリド、ラウリルピリジニウムクロリド、ラウリルピリジニウムブロマイド、ラウリルピリジニウムジサルフェート、セチルピリジニウムブロマイド、4-アルキルメルカプトピリジン、ポリ（ビニルピリジン）-ドデシルブロマイド及びドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロリドが挙げられるが、これらに限定されない。また両性界面活性剤としては、アミノカルボン酸塩が挙げられるが、これらに限定されない。

[0028] またノニオン性活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレン誘導体、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル及びアルキルアリールエーテルが挙げられるが、これらに限定されない。具体的にはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル及びポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルが挙げられるが、これらに限定されない。

[0029] 選択される界面活性剤は単独の界面活性剤に限定されない。このため二種以上の界面活性剤を組み合わせ使用することも可能である。例えばアニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤の組み合わせ、又はカチオン性界

面活性剤及びノニオン性界面活性剤の組み合わせが利用できる。その際の配合量は、前述した通りそれぞれの界面活性剤成分に対して好適な配合量とすることが好ましい。組み合わせとしてはアニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤の組み合わせが好ましい。アニオン性界面活性剤はポリカルボン酸塩であることが好ましい。ノニオン性界面活性剤はポリオキシエチレンフェニルエーテルであることが好ましい。

[0030] また樹脂型分散剤として具体的には、ポリウレタン；ポリアクリレートのポリカルボン酸エステル；不飽和ポリアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸（部分）アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アルキルアミン塩、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアマイドリン酸塩及び水酸基含有ポリカルボン酸エステル並びにこれらの変性物；低級アルキレンイミンの重合体及び遊離のカルボキシル基を有するポリエステルとの反応により形成されたアミド又はその塩の油性分散剤；（メタ）アクリル酸－スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンに代表される水溶性樹脂又は水溶性高分子化合物；ポリエステル系樹脂；変性ポリアクリレート系樹脂；エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド付加化合物；並びにリン酸エステル系樹脂が用いられるが、これらに限定されない。これらは単独又は二種以上を混合して用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

[0031] 上記分散剤のうち、ポリカルボン酸のような酸性官能基を有する高分子分散剤が好ましい。これは、かかる高分子分散剤が、少ない添加量で分散組成物の粘度を低下させ、また分散組成物の分光透過率を高めることによる。樹脂型分散剤は、カーボンナノチューブ（b）に対して3～300質量％程度使用することが好ましい。また成膜性の観点から5～100質量％程度使用することがより好ましい。

[0032] 市販の樹脂型分散剤としては、ビックケミー社製のD i s p e r b y k - 101、103、107、108、110、111、116、130、14

0、154、161、162、163、164、165、166、170、171、174、180、181、182、183、184、185、190、2000、2001、2020、2025、2050、2070、2095、2150及び2155又はAnti-Terra-U、203及び204、又はBYK-P104、P104S、220S及び6919、又はLactimon及びLactimon-WS又はBykumen；日本ルーブリゾール社製のSOLSPERSE-3000、9000、13000、13240、13650、13940、16000、17000、18000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32550、33500、32600、34750、35100、36600、38500、41000、41090、53095、55000及び76500；BASFジャパン社製のEFKA-46、47、48、452、4008、4009、4010、4015、4020、4047、4050、4055、4060、4080、4400、4401、4402、4403、4406、4408、4300、4310、4320、4330、4340、450、451、453、4540、4550、4560、4800、5010、5065、5066、5070、7500、7554、1101、120、150、1501、1502及び1503；並びに味の素ファインテクノ社製のアジスパ-PA111、PB711、PB821、PB822及びPB824が挙げられるが、これらに限定されない。

[0033] 樹脂組成物（a）を得るのに用いる溶媒は特に限定されない。溶媒として、水溶液、水系溶媒及び有機系溶媒のいずれも用いることができる。

[0034] 有機系溶媒の中では、沸点が50～250℃の有機系溶媒が使いやすい。かかる有機系溶媒は塗工時の作業性や硬化前後の乾燥性に優れる。具体的な溶媒の例としては、メタノール、エタノール及びイソプロピルアルコールに代表されるアルコール系溶媒；アセトン、ブチルジグリコールアセテート及びMEK（メチルエチルケトン）に代表されるケトン系溶媒；酢酸エチル及

び酢酸ブチルに代表されるエステル系溶媒；ジブチルエーテル、エチレングリコール及びモノブチルエーテルに代表されるエーテル系溶媒；並びにN-メチル-2-ピロリドンに代表される双極性非プロトン溶媒が挙げられるが、これらに限定されない。これらの溶媒は、単独あるいは二種以上を混合して用いることもできる。

[0035] また、トルエン、キシレン、ソルベッソ#100（エクソン社製）及びソルベッソ#150（エクソン社製）に代表される芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、オクタン及びデカンに代表される脂肪族炭化水素系溶媒；又はセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブに代表されるアミド系溶媒を用いることもできる。これらの溶媒も単独であるいは二種以上を混合して、用いることができる。

[0036] また前記溶媒には必要に応じて、本実施形態の目的を阻害しない範囲で添加剤を適宜配合することができる。添加剤としては例えば顔料、濡れ浸透剤、皮張り防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、架橋剤、防腐剤、防カビ剤、粘度調整剤、pH調整剤、レベリング剤及び消泡剤が挙げられるが、これらに限定されない。

[0037] (2) カーボンナノチューブ (b)

[0038] カーボンナノチューブ (b) は、平面的なグラファイトを円筒状に巻いた形状を有している。カーボンナノチューブ (b) は、単層カーボンナノチューブでも、多層カーボンナノチューブでも、これらが混在するものであってもよい。単層カーボンナノチューブは一層のグラファイトが巻かれた構造を有する。多層カーボンナノチューブは、二又は三以上の層のグラファイトが巻かれた構造を有する。カーボンナノチューブ (b) はコストや着色効果の面から多層カーボンナノチューブであることが好ましい。また、カーボンナノチューブ (b) の側壁はグラファイト構造でなくともよい。例えばアモルファス構造を有する側壁を備えるカーボンナノチューブをカーボンナノチューブ (b) として用いることもできる。

[0039] カーボンナノチューブ (b) の形状は限定されない。かかる形状としては

、針状、円筒チューブ状、魚骨状（フィッシュボーン又はカップ積層型）、トランプ状（プレートレット）及びコイル状を含む様々な形態が挙げられる。カーボンナノチューブ（b）の形態の具体例としては、例えばグラファイトウィスカー、フィラメンタスカーボン、グラファイトファイバー、極細炭素チューブ、カーボンチューブ、カーボンフィブリル、カーボンマイクロチューブ及びカーボンナノファイバーを挙げることができるが、これらに限定されない。カーボンナノチューブ（b）は、これらの単独の形態又は二種以上を組み合わせられた形態を有していてもよい。

[0040] 本実施形態において、カーボンナノチューブ（b）の形態は、魚骨状（フィッシュボーン又はカップ積層型）、トランプ状（プレートレット）及びコイル状以外の形態であることが好ましい。カーボンナノチューブ（b）の形態が魚骨状、トランプ状の場合、樹脂組成物及び成形体の製造時に発生するせん断応力により、カップ・トランプ状グラファイトシートの積層面（x-y面）よりカーボンナノチューブ（b）の切断が起こる。したがってカーボンナノチューブ（b）は樹脂中で十分なネットワーク構造を形成できない。このためカーボンナノチューブ（b）の奏する光閉じ込め効果が減少して、樹脂組成物及び成形体の黒度の低下に繋がる恐れがある。カーボンナノチューブ（b）の形態がコイル状の場合も同様に、樹脂組成物及び成形体の製造時にその三次元構造が破壊されやすい。このためカーボンナノチューブ（b）の有する着色作用が低下する可能性がある。

[0041] 本実施形態のカーボンナノチューブ（b）はどのような方法で製造したカーボンナノチューブでも構わない。カーボンナノチューブは一般にレーザーアブレーション法、アーク放電法、熱CVD法、プラズマCVD法及び燃焼法で製造できるが、これらに限定されない。例えば、酸素濃度が1体積%以下の雰囲気中、500～1000℃にて、炭素源を触媒と接触反応させることでカーボンナノチューブ（b）を製造することができる。炭素源は炭化水素及びアルコールの少なくともいずれか一方でもよい。

[0042] カーボンナノチューブ（b）の炭素源となる原料ガスは、従来公知の任意

のものを使用できる。例えば、炭素を含む原料ガスとしてメタン、エチレン、プロパン、ブタン及びアセチレンに代表される炭化水素、一酸化炭素、並びにアルコールを用いることができるが、これらに限定されない。特に使いやすさの観点から、炭化水素及びアルコールの少なくともいずれか一方を原料ガスとして用いることが望ましい。

[0043] 必要に応じて、触媒を還元性ガス雰囲気下で活性化した後、酸素濃度1体積%以下の雰囲気中、原料ガスと触媒とを接触反応させることが好ましい。また還元性ガスと共に、原料ガスを触媒と接触反応させてもよい。酸素濃度1体積%以下の雰囲気は特に制限されないが、アルゴンガスのような希ガス及び窒素ガスに代表される不活性ガスの雰囲気が好ましい。触媒の活性化に使用する還元性ガスとしては、水素又はアンモニアを用いることができるが、これらに限定されない。還元性ガスとしては特に水素が好ましい。

[0044] 触媒としては、従来公知の様々な金属酸化物を使用することができる。例えば、コバルト、ニッケル又は鉄に代表される活性成分となる金属と、マグネシウム又はアルミニウムに代表される担持成分となる金属とを組み合わせた触媒が挙げられる。

[0045] カーボンナノチューブ(b)の繊維径は、分散の容易さや色相の観点から、1~500nmが好ましく、8~25nmがより好ましい。

[0046] カーボンナノチューブ(b)の繊維径は次のように求められる。まず走査透過電子顕微鏡によって、カーボンナノチューブ(b)を観測するとともに撮像する。次に観測写真において、任意の100個のカーボンナノチューブ(b)を選び、それぞれの外径を計測する。次に、外径の数平均として、カーボンナノチューブ(b)の平均粒径(nm)を算出する。

[0047] カーボンナノチューブ(b)の繊維長は、分散の容易さの観点及び色相の観点から、0.1~150μmが好ましく、1~10μmがより好ましい。

[0048] カーボンナノチューブ(b)の炭素純度はカーボンナノチューブ(b)中の炭素原子の含有率(質量%)で表される。炭素純度はカーボンナノチューブ(b)100質量%に対して、85質量%以上が好ましく、90質量%以

上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましい。

[0049] 本実施形態では、カーボンナノチューブ（b）は、通常二次粒子として存在している。この二次粒子の形状は、例えば一般的な一次粒子であるカーボンナノチューブ（b）が複雑に絡み合っている状態でもよい。カーボンナノチューブ（b）を直線状にしたものの集合体であってもよい。直線状のカーボンナノチューブ（b）の集合体である二次粒子は、絡み合っているものと比べるとほぐれ易い。また直線状のものは、絡み合っているものに比べると分散性が良いのでカーボンナノチューブ（b）として好適に利用できる。

[0050] カーボンナノチューブ（b）は、表面処理を行ったカーボンナノチューブでもよい。またカーボンナノチューブ（b）は、カルボキシル基に代表される官能基を付与させたカーボンナノチューブ誘導体であってもよい。また、有機化合物、金属原子、又はフラーレンに代表される物質を内包させたカーボンナノチューブ（b）も用いることができる。

[0051] （3）樹脂（c）

[0052] 樹脂（c）は、天然樹脂及び合成樹脂から選ばれる。樹脂（c）は単独の樹脂でもよい。樹脂（c）として天然樹脂及び合成樹脂から二種以上の樹脂を選択してもよい。二種以上の樹脂は組み合わせて使用することができる。

[0053] 天然樹脂としては、天然ゴム、ゼラチン、ロジン、セラック、多糖類及びギルソナイトが挙げられるが、これらに限定されない。また、合成樹脂としては、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、石油樹脂、ビニル系樹脂、オレフィン樹脂、合成ゴム、ポリエステル、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アミノ樹脂、アミド樹脂、イミド樹脂、フッ素系樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート、シリコン系樹脂、ニトロセルロース、ロジン変性フェノール樹脂及びロジン変性ポリアミド樹脂が挙げられるがこれらに限定されない。

[0054] これらの樹脂のうち、耐光性の観点からカーボンナノチューブ含有層（e）にはアクリル樹脂及びポリエステル樹脂の少なくともいずれか一方が含ま

れていることが好ましい。また、この時、後述するベース塗料にもアクリル樹脂及びポリエステル樹脂の少なくともいずれか一方が含まれていることが好ましい。

[0055] エマルジョン塗料に用いられる水溶性樹脂としては、酸価が20～70 mg KOH/g であるとともに、水酸基価が20～160 mg KOH/g である水溶性樹脂が好ましい。具体的には、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂が特に水溶性樹脂として好適に用いられる。ポリエステル樹脂は、多価アルコール及び多塩基酸を原料として用いた樹脂である。ポリエステル樹脂の酸価は20～70 mg KOH/g、好ましくは25～60 mg KOH/g、特に好ましくは30～55 mg KOH/g である。ポリエステル樹脂の水酸基価は20～160 mg KOH/g、好ましくは80～130 mg KOH/g である。

[0056] 本実施形態において、酸価とは樹脂1 gを中和するために必要な水酸化カリウムの質量（mg）をいう。また水酸基価とは樹脂の水酸基と無水フタル酸とを反応させ、その反応に要した酸を、該樹脂1 gを中和するために必要な水酸化カリウムの質量（mg）をいう。

[0057] なお、本実施形態において、樹脂の酸価及び水酸基価の測定はJIS K-0070の方法に準じて行うことができる。

[0058] 水溶性ポリエステル樹脂は、公知のエステル化反応によって容易に得ることができる。水溶性ポリエステル樹脂は、多価アルコール及び多塩基酸を原料として製造された樹脂である。原料は通常のパリエステル樹脂を構成する化合物でよい。必要に応じ水溶性ポリエステル樹脂に油脂類を追加してもよい。

[0059] 上記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、水素化ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロール

エタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット及びジペンタエリトリットが挙げられるがこれらに限定されない。これらの多価アルコールを単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。該多塩基酸としては、例えば、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及び無水トリメリット酸が挙げられるが、これらに限定されない。これらの多塩基酸は単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。油脂類としては、例えば、大豆油、椰子油、サフラワー油、ぬか油、ひまし油、きり油、あまに油及びトール油、並びにこれらから得られる脂肪酸を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0060] アクリル樹脂は、ビニル系モノマーを原料とする樹脂である。アクリル樹脂の酸価は、 $20 \sim 70 \text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは $22 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ 、特に好ましくは $23 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ である。アクリル樹脂の水酸基価は $20 \sim 160 \text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは $80 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ の水溶性樹脂である。

[0061] 水溶性アクリル樹脂は、公知の溶液重合法又はその他の方法によって、容易に得ることができる。水溶性アクリル樹脂はビニル系モノマーを原料として製造された樹脂である。原料は通常のアクリル樹脂を構成する化合物でよい。また上記方法において有機過酸化物は重合反応の開始剤として用いられる。

[0062] ビニル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸に代表されるエチレン性不飽和カルボン酸類；メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ターシャリーブチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、シクロヘキシル、ステアリルに代表される、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル類；2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、分子量1000以下のポリエチレングリコールに代表されるアクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類；アクリル酸又はメタクリル酸のア

ミド類；又はそれらのアルキルエーテル類が挙げられるが、これらに限定されない。例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド及びN-ブトキシメチルアクリルアミドが挙げられるが、これらに限定されない。

[0063] 更に、エポキシ基を持つグリシジル（メタ）アクリレートが挙げられる。また第3級アミノ基を含むモノマー類も挙げられる。例えば、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。その他、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン及びビニルピリジンに代表される芳香族モノマー；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；酢酸ビニル；並びにマレイン酸又はフマル酸のモノ又はジアルキルエステル類が挙げられるが、これらに限定されない。有機過酸化物としては、例えば、アシルパーオキシド類（例えば、過酸化ベンゾイル）、アルキルヒドロパーオキシド類（例えば、t-ブチルヒドロパーオキシド及びp-メタンヒドロパーオキシド）、並びにジアルキルパーオキシド類（例えば、ジ-t-ブチルパーオキシド）が挙げられるが、これらに限定されない。

[0064] ポリウレタン樹脂は、ポリオール及びポリイソシアネートを原料とする樹脂である。ポリウレタン樹脂の酸価は、20～70 mg KOH/g、好ましくは22～50 mg KOH/g、特に好ましくは23～35 mg KOH/gである。ポリウレタン樹脂の水酸基価は20～160 mg KOH/g、好ましくは25～50 mg KOH/gである。

[0065] 水溶性ポリウレタン樹脂は、ポリオール及びポリイソシアネートを付加重合することによって、容易に得ることができる。原料は通常のポリウレタン樹脂を構成するポリオール及びポリイソシアネートでよい。

[0066] ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール及びアクリルポリオールが挙げられるが、これらに限定されない。また、ポ

リイソシアネートとしては、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、ビスフェニレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、エチルエチレンジイソシアネート及びトリメチルヘキサレンジイソシアネートが挙げられるが、これらに限定されない。

[0067] 水溶性のポリエステル樹脂、アクリル樹脂及びポリウレタン樹脂は、塩基性物質で中和することにより水溶性が付与される。この際、水溶性樹脂に含まれている酸性基の40モル%以上を中和できる量の塩基性物質を用いることが好ましい。上記の塩基性物質としては、例えば、アンモニア、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-アミノエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モルホリン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン及びジメチルエタノールアミンが挙げられるが、これらに限定されない。

[0068] 水溶性樹脂の数平均分子量は特に制限されない。数平均分子量は500～50000が好ましく、800～25000がより好ましく、1000～12000が特に好ましい。

[0069] また、樹脂(c)は硬化性を有するタイプとラッカータイプとに分類される。本実施形態では硬化性を有するタイプの樹脂が好適に使用される。硬化性を有するタイプの樹脂(c)は、メラミン樹脂に代表されるアミノ樹脂又は(ブロック)ポリイソシアネート化合物アミン系化合物、ポリアミド系化合物及び多価カルボン酸に代表される架橋剤とともに使用される。樹脂(c)及び架橋剤は混合された後、加熱されることで又は常温におかれることで

硬化反応が進行する。また、硬化性を有しないタイプの樹脂を塗膜形成用樹脂とするとともに、硬化性を有するタイプの樹脂と併用することもできる。

[0070] (4) 積層体 (d)

[0071] 本実施形態の積層体 (d) は少なくとも基材の層とカーボンナノチューブ含有層 (e) とを含む二層から構成される。積層体 (d) の基本構成は、カーボンナノチューブ含有層 (e) の下に基材の層が設けられた構成である。基材の層とカーボンナノチューブ含有層 (e) との間に他の層が設けられていても良い。

[0072] 本実施形態における積層体 (d) を形成するために用いられる基材は特に限定されない。基材の材質として、鉄、アルミニウム及び銅若しくはこれらの合金に代表される金属類；ガラス、セメント及びコンクリートに代表される無機材料；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂及びエポキシ樹脂に代表される樹脂類；各種のFRPに代表されるプラスチック材料；木材；並びに繊維材料（紙及び布を含む）に代表される天然材料又は合成材料が挙げられるが、これらに限定されない。

[0073] 上記の材質のうち、鉄、アルミニウム及び銅若しくはこれらの合金類に代表される金属類が好ましい。また、カーボンブラック及びカーボンナノチューブに代表される顔料を含む樹脂も好ましい。波長380～780nmにおけるこれらの基材の平均透過率はいずれも5%以下である。

[0074] 基材の波長380～780nmにおける平均透過率は5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましい。基材の特性が斯かる範囲にあれば、漆黑性に優れた積層体 (d) が得られる。

[0075] 基材の形状は板状、フィルム状、シート状又は成形体状でも良い。成形体の製造は、例えばインサート射出成形法、インモールド成形法、オーバーモールド成形法、二色射出成形法、コアバック射出成形法及びサンドイッチ射出成形法に代表される射出成形方法；Tダイラミネート成形法、多層インフ

レーション成形法、共押出成形法及び押出被覆法に代表される押出成形法；並びに多層ブロー成形法、多層カレンダー成形法、多層プレス成形法、スラッシュ成形法及び熔融注型法に代表されるその他の成形法を使用することができる。

[0076] 平均透過率は以下のように求められる。例としてPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム（東レ株式会社製、ルミラー100、T60）上に前記樹脂組成物を含むカーボンナノチューブ含有層がバーコーターで形成された積層体を挙げる。まず紫外可視近赤外分光光度計（日立製作所社製、UV-3500）を用い、波長300～1500nmにおける透過スペクトルを5nmの範囲で測定する。測定はカーボンナノチューブ含有層が基材上に積層された側の面から行う。本明細書ではかかる測定の態様を「積層された面方向から測定する」という場合がある。次に測定値から波長380～780nmの各透過率の加重平均値を求めることで平均透過率を算出できる。

[0077] 本実施形態の積層体（d）の形成方法では、上記基材の表面に対し直接又は下地層を介してカーボンナノチューブ含有層（e）が形成される。積層体（d）が自動車車体及び自動車部品の場合は、予め基材に化成処理、電着塗装に代表される下塗り塗装、及び中塗り塗装を施しておくことが好ましいが、これらに限定されない。この中塗り塗装は、下地の隠ぺい、耐チップング性の付与、及び上塗りとなるカラークリヤー塗膜との密着性確保のために、予め塗膜を形成することをいう。

[0078] 本実施形態の積層体（d）を形成するため、基材上に下地層を形成した後、この下地層を加熱硬化させることなく上記カーボンナノチューブ含有層（e）を形成し、その後塗膜を加熱硬化させる方法（ウェットオンウェット法）を用いてもよい。また基材上に上記下地層を形成した後、この下地層を加熱硬化させ、次にカーボンナノチューブ含有層（e）を加熱硬化させる方法（ウェットオンドライ法）を用いてもよい。

[0079] 下地層としては、カーボンブラックに代表される顔料と樹脂（c）とを含むベース塗料を使用することができる。このカーボンブラックは顔料用とし

て市販又は製造されているものであればどのようなものでも使用することができる。

[0080] 上記ベース塗料におけるカーボンブラックの含有量をPWCで表すと8～20質量%であり、好ましくは8～15質量%である。PWCとは、Pigment Weight Concentration（顔料重量濃度）のことであり、下記の式により算出される。

[0081] $PWC = [(\text{顔料質量}) / (\text{全固形分質量})] \times 100$ (%)

[0082] 本実施形態の積層体（d）では、カーボンナノチューブ含有層（e）上に、さらにクリア層（f）が形成されることが好ましい。クリア層（f）が形成されることにより、光沢と優れた漆黑性とを備える積層体（d）が得られる。

[0083] 積層体（d）の呈するL*は2.5以下であることが好ましく、2.0以下であることがさらに好ましい。ここでL*はJIS Z 8729で規定されるL*a*b*表色系におけるL*を表す。また、a*は-2.0以上、2.0以下であることが好ましい。また、b*は-1.5以上0以下であることが好ましい。

[0084] カーボンナノチューブ含有層（e）上に、さらにクリア層（f）が積層されている場合には、積層体（d）の呈するb*が-2.0以上0.3以下であることが好ましく、-2.0以上0以下であることがさらに好ましい。特にb*が斯かる範囲内にあれば、漆黑性に優れた積層体（d）が得られる。

[0085] 上記表色系においてL*が小さい程、より黒度が高いことを示す。またL*が小さい程、より明度が高いことを示す。またa*とb*とがゼロ（0）に近い値である程、より黒い色相を示す。また、b*がマイナスであるとともに、その絶対値が大きい程、より青味（青色）が強い色相を示す。ここで若干青味（青色）を有する黒色の方が、青味を有しない黒色よりも、人間はより漆黑性が高いと感じると考えられる。このため、したがって、漆黑性の呈示という観点では、上記の数値範囲が好ましいと考えられる。

[0086] 上記明度（L*）及び色度（a*、b*）は、色差計を用いて測定すること

によって得られる。測定は、カーボンナノチューブ含有層が積層された面の側から、積層体（d）の表面に対して行う。色差計としてNIPPON DENSHOKU社製、SpectroColorMeter SE2000を用いてもよい。

[0087] 積層体（d）のカーボンナノチューブ含有層が積層された面において波長380～780nmの光の平均反射率は5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましい。特に平均反射率が斯かる範囲であれば、漆黑性に優れた積層体（d）が得られる。

[0088] 平均反射率は以下のように求められる。例としてPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム（東レ株式会社製、ルミラー100、T60）上にバーコーターで形成された塗膜を挙げる。まず紫外可視近赤外分光光度計（日立製作所社製、UV-3500、積分球使用）を用い、波長300～1500nmにおける絶対反射スペクトルを5nmの範囲で測定する。測定は樹脂組成物（a）が基材上に積層された側の面から行う。本明細書ではかかる測定の態様を「積層された面方向から測定する」と表現する場合がある。次に測定値から波長380～780nmの各反射率の加重平均値を求めることで平均反射率を算出できる。

[0089] （5）カーボンナノチューブ含有層（e）

[0090] 本実施形態のカーボンナノチューブ含有層はカーボンナノチューブ（b）と樹脂（c）とを含んでなる。かかるカーボンナノチューブ含有層（e）の下には基材が設けられている。

[0091] 本実施形態のカーボンナノチューブ含有層（e）は、樹脂組成物（a）を一般的な技法で塗布して形成することができる。技法として具体的には、キャスト、スピンコート、ディップコート、バーコート、スプレー、ブレードコート、スリットダイコート、グラビアコート、リバースコート、スクリーン印刷、鋳型塗布、印刷転写、及びインクジェットを含むウェットコート法を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0092] カーボンナノチューブ含有層（e）中のカーボンナノチューブ（b）の添

加率は、用途に応じて適宜選択すればよい。かかる添加率は好ましくは0、1～30質量%、より好ましくは1～25質量%、更に好ましくは2～15質量%の範囲である。特に添加率が斯かる範囲内にあれば、漆黑性に優れた積層体を得られる。

[0093] カーボンナノチューブ含有層（e）中のカーボンナノチューブ（b）の添加率が上記範囲よりも小さい場合は、樹脂中でカーボンナノチューブ（b）が十分なネットワーク構造を形成できない恐れがある。このためカーボンナノチューブ含有層（e）の光閉じ込め効果が低下することで、積層体（d）の黒度の低下に繋がる恐れがある。一方、カーボンナノチューブ含有層（e）中のカーボンナノチューブ（b）の添加率が上記範囲よりも大きい場合は、カーボンナノチューブ含有層（e）の光沢が低下するため、漆黑性に優れた積層体（d）が得られにくい可能性がある。

[0094] 本発明の目的を阻害しない範囲であれば、カーボンナノチューブ含有層（e）に、カーボンナノチューブ（b）に加えてカーボンブラックを添加することができる。カーボンブラックの具体例としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック及びチャンネルブラックが挙げられる。カーボンブラックは、ナフサに代表される炭化水素を水素及び酸素の存在下で部分酸化することで、水素及び一酸化炭素を含む合成ガスを製造する際に副生されるものでもよい。またカーボンブラックは、かかる副生物を酸化又は還元処理したものでもよい。上記は本発明に係るカーボンブラックを限定するものではない。これらのカーボンブラックは、単独で用いてもよく、二種類以上併用しても良い。また、黒度を向上させる視点から、カーボンブラックは平均粒径が20nm以下であり、かつ、DBP吸油量が80ml/100g以下であるものが好ましく使用される。また、本実施形態においてDBP吸油量とは、カーボンブラック100g当りに包含することのできるジブチルフタレート（DBP）の量（ml）を表す。DBP吸油量はカーボンブラックのストラクチャーを定量化するための尺度である。上記ストラクチャーとはカーボンブラック粒子間の化学的ないし物理的結合による複

雑な凝集形態である。

[0095] カーボンプラックの平均粒径は、カーボンナノチューブ（b）の繊維径と同様に求められる。具体的には、まず走査透過電子顕微鏡によって、カーボンプラックを観測するとともに撮像する。次に観測写真において、任意の100個のカーボンプラックを選び、それぞれの外径を計測する。次に、外径の数平均として、カーボンプラックの平均粒径を算出する。

[0096] カーボンプラックの使用量は、カーボンナノチューブ（b）100質量部に対して、1～100質量部が好ましく、1～50質量部がより好ましく、1～25質量部がさらに好ましい。一方、使用量が100質量部を超えると、成形体の黒度と青味が低下する可能性がある。青味が低下し、赤味が増すと、漆黑性に優れた積層体が得られにくい。

[0097] 波長380～780nmにおけるカーボンナノチューブ含有層（e）の平均反射率は5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましい。特に平均反射率が斯かる範囲内にあれば、漆黑性に優れた積層体が得られる。

[0098] カーボンナノチューブ含有層（e）の膜厚は5 μ m以上であることが好ましく、10 μ m以上であることがさらに好ましい。

[0099] カーボンナノチューブ含有層（e）を基材上に形成するために、形成する基材に応じて最適な技法を一般的な技法から選択すればよい。かかる技法は、キャスト、スピコート、ディップコート、バーコート、スプレー、ブレードコート、スリットダイコート、グラビアコート、リバースコート、スクリーン印刷、鋳型塗布、印刷転写、及びインクジェットを含むウェットコート法から選択されるが、これらに限定されない。上記技法で樹脂組成物（a）を基材上にコーティングすることにより、カーボンナノチューブ含有層（e）を形成することができる。

[0100] （6）クリア層（f）

[0101] 本実施形態のクリア層（f）は下層の塗膜を視認できる程度の透明性を有するものである。その材質として具体的には透明樹脂及びガラスに代表され

る透明素材をあげることができる。透明樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）及びポリエチレンナフタレート（PEN）に代表されるポリエステル、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、アラミド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ乳酸、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、脂環式アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、トリアセチルセルロース、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、石油樹脂、ビニル系樹脂、オレフィン樹脂、合成ゴム、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アミノ樹脂、フッ素系樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、シリコン系樹脂、ニトロセルロース、ロジン変性フェノール樹脂、ロジン変性ポリアミド樹脂、天然ゴム、ゼラチン、ロジン、セラック、多糖類並びにギルソナイトを挙げることができるが、これらに限定されない。ガラスとしては、通常のソーダガラスを用いることができる。これらの複数の材料を組み合わせることもできる。また、下層の塗膜を視認できる程度のカーボンブラックやカーボンナノチューブ（b）がクリア層（f）に含まれても良い。

[0102] クリア層（f）の樹脂として二液クリア塗料が好ましい。二液クリア塗料の例は二液硬化型ウレタン塗料である。二液クリア塗料の主剤が水酸基を含有するポリオール樹脂であり、硬化剤がイソシアネートであることが好ましい。これは、クリア層（f）の塗膜の外観が良好で、耐酸性に優れたものとなるからである。上記主剤として使用されるポリオール樹脂は、特に限定されないが、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、及びポリウレタンポリオールが挙げられる。

[0103] 上記イソシアネートとしては、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、ビスフェニレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート

、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、エチルエチレンジイソシアネート及びトリメチルヘキサジイソシアネートが挙げられるが、これらに限定されない。

[0104] クリア層（f）をカーボンナノチューブ含有層（e）上に形成するには、形成する物質に応じて最適な技法を選択すればよい。かかる技法は、真空蒸着、EB蒸着及びスパッタ蒸着に代表されるドライ法、並びにキャスト、スピコート、ディップコート、バーコート、スプレー、ブレードコート、スリットダイコート、グラビアコート、リバースコート、スクリーン印刷、鋳型塗布、印刷転写及びインクジェットに代表されるウェットコート法を含む一般的な方法から選択することができる。また、クリア層（f）は予め製膜されたものを積層してもよい。クリア層（f）がカーボンナノチューブ含有層（e）に積層されていれば、必ずしもこれらの層が密着していなくても良い。

[0105] クリア層（f）の膜厚は5～40 μm 、好ましくは25～35 μm の範囲内にあることが好ましい。特に膜厚が斯かる範囲内にあれば、漆黑性に優れた積層体を得られる。

[0106] クリア層（f）として以下のような透明保護膜を形成してもよい。積層体（d）の平均反射率を下げるために、透明保護膜の屈折率はカーボンナノチューブ含有層（e）の屈折率より0.3以上低いことが好ましい。

[0107] 透明保護膜の材質は前記範囲に入る物質であれば特に限定されない。材質は単一物質でもよい。単一物質は無機化合物でも有機化合物でもよい。単一物質としては、珪素酸化物、フッ化マグネシウム、フッ化セリウム、フッ化ランタン及びフッ化カルシウムに代表される無機化合物、並びに珪素元素、フッ素元素を含有するポリマーに代表される有機化合物が挙げられる。

[0108] 透明保護膜は無機化合物及び有機化合物を含む複合材料で構成されていてもよい。かかる複合材料は内部に空洞を有することが好ましい。透明保護膜

は無機化合物の微粒子を有していてもよい。微粒子はシリカ又はアクリルからなるものでもよい。微粒子は内部に空洞を有してもよい。有機化合物は単官能もしくは多官能の（メタ）アクリル酸エステル、シロキサン化合物、及びパーフルオロアルキル基を有する単量体を重合して得られる重合体からなる群から選ばれる一以上の化合物でもよい。複合材料はこれらの混合物でもよい。

[0109] 珪素酸化物は、具体例に例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシランに代表されるテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ペンチルトリメトキシシラン、*n*-ペンチルトリエトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘプチルトリメトキシシラン、*n*-オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、*N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、

3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン及びビニルトリアセトキシシランに代表されるトリアルコキシシラン類；並びにメチルトリアセチルオキシシラン及びメチルトリフェノキシシランに代表されるオルガノアルコキシシランが挙げられる。

[0110] 透明保護膜はゾルーゲルコーティング膜でもよい。ゾルーゲルコーティング膜は、珪素酸化物並びにアルコール、水又は酸を原料として形成される。これらの原料は加水分解反応及び重合反応によってゾルーゲルコーティング膜を形成する。また透明保護膜は珪素酸化物のスパッタ蒸着膜でもよいが、これに限定されない。

[0111] また、透明保護膜として、内部に空洞を有するシリカ微粒子を用いた複合材料を用いることができる。かかる複合材料として、具体的にオプスター（登録商標）TU-2180（JSR株式会社製）又はELCOM（登録商標）P-5024（日揮触媒化成製）を使用することができるが、これらに限定されない。

[0112] 本明細書における漆黑性とは、JIS Z 8729で規定される $L^*a^*b^*$ 表色系に基づき、積層体(d)の L^* が2.5以下、かつ b^* が-1.5以上0以下の値を示すことを表す。 L^* 及び b^* はカーボンナノチューブ含有層(e)が基材上に積層された側の面から測定する。

[0113] また、カーボンナノチューブ含有層(e)の積層面に、さらにクリア層(f)が積層されている場合には、漆黑性とは、 L^* が2.5以下、かつ b^* が

−2.0以上0.3以下の値を示すことを表す。上記の値は、色差計により測定される。色差計はNIPPONDENSHOKU社製、SpectroColorMeterSE2000でもよい。

実施例

[0114] 以下に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。実施例中、特に断わりのない限り「部」とは「質量部」を、「%」とは「質量%」をそれぞれ意味する。また、「カーボンナノチューブ」を「CNT」、「カーボンブラック」を「CB」と略記することがある。

[0115] <物性の測定方法>

[0116] 後述の各実施例及び比較例において使用された積層体の物性は、以下の方法により測定した。

[0117] <膜厚>

[0118] 積層体中のカーボンナノチューブ含有層及びクリア層の膜厚は以下の通り求めた。まず膜厚計（NIKON社製、DIGIMICRO MH-15M）を用いて塗膜中の3点を測定した。次にこれらの平均値を上記膜厚とした。

[0119] <L*a*b*>

[0120] 積層体においてJIS Z8729で規定されるL*a*b*表色系における明度（L*）及び色度（a*、b*）を測定した。測定は色差計（NIPPONDENSHOKU社製、SpectroColorMeterSE2000）を用いて行った。また測定は基材に樹脂組成物を積層された側の面から行った。

[0121] <平均反射率>

[0122] PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム（東レ株式会社製、ルミラー100、T60）上にバーコーターで形成された塗膜の平均反射率を求めた。まず紫外可視近赤外分光光度計（日立製作所社製、UV-3500、積分球使用）を用い、波長300～1500nmにおける絶対反射スペクト

ルを5 nmの範囲で測定した。測定は樹脂組成物が基材上に積層された側の面から行った。次に測定値から波長380～780 nmの各反射率の加重平均値を求めることで平均反射率を算出した。

[0123] <平均透過率>

[0124] PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム（東レ株式会社製、ルミラー100、T60）の平均透過率を求めた。まず紫外可視近赤外分光光度計（日立製作所社製、UV-3500）を用い、波長300～1500 nmにおける透過スペクトルを5 nmの範囲で測定した。測定は基材上に樹脂組成物を積層した面から行った。次に測定値から波長380～780 nmの各透過率の加重平均値を求めることで平均反射率を算出した。上記PETフィルムの平均透過率は89%であった。

[0125] 株式会社光社製ステンレス板（ユニホビー（登録商標）素材シリーズ、KHS532、厚み0.5 mm）の平均透過率を求めた。まず紫外可視近赤外分光光度計（日立製作所社製、UV-3500）を用い、波長300～1500 nmにおける透過スペクトルを5 nmの範囲で測定した。測定は基材上に樹脂組成物を積層した面から行った。次に測定値から波長380～780 nmの各透過率の加重平均値を求めることで平均反射率を算出した。

[0126] <カーボンナノチューブの繊維径>

[0127] 走査透過電子顕微鏡（日本電子株式会社製JEM-6700M）によって、得られたカーボンナノチューブを観測するとともに撮像した。観測写真において、任意の100個のカーボンナノチューブを選び、それぞれの外径を計測した。さらに計測値の数平均を求めることによりカーボンナノチューブの繊維径（nm）を算出した。

[0128] <カーボンブラックの平均粒径>

[0129] 走査透過電子顕微鏡（日本電子株式会社製JEM-6700M）によって、カーボンブラックを観測するとともに撮像した。観測写真において、任意の100個のカーボンブラックを選び、それぞれの外径を計測した。さらに計測値の数平均を求めることにより、カーボンブラックの平均粒径（nm）を

算出した。

[0130] <カーボンナノチューブ合成用触媒及びカーボンナノチューブの製造例>

[0131] 後述の各実施例及び比較例において使用されたカーボンナノチューブ合成用触媒及びカーボンナノチューブは以下の方法により作製した。

[0132] <カーボンナノチューブ合成用触媒（A）の作製>

[0133] 酢酸コバルト・四水和物 200 g 及び担持成分としての酢酸マグネシウム・四水和物 172 g をビーカーに秤取った。秤取った材料を均一になるまで攪拌した。均一化された材料を耐熱性容器に移し替えた。電気オーブを用いて、 $190 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の温度で 30 分、容器内の材料を乾燥させ水分を蒸発させた。その後、乾燥させた材料を乳鉢で粉砕してカーボンナノチューブ合成用触媒（A）の前駆体を得た。得られた前駆体 100 g を耐熱容器に秤取った。前駆体をマッフル炉にて、空气中 $500^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 雰囲気下で 30 分焼成した。その後、焼成物を乳鉢で粉砕して触媒（A）を得た。

[0134] <カーボンナノチューブ合成用触媒（B）の作製>

[0135] 水酸化コバルト 74 g 及び担持成分としての酢酸マグネシウム・四水和物 172 g をビーカーに秤取った。秤取った材料を均一になるまで攪拌した。均一化された材料を耐熱性容器に移し替えた。電気オーブを用いて、 $190 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の温度で 30 分、容器内の材料を乾燥させ水分を蒸発させた。その後、乾燥させた材料を乳鉢で粉砕してカーボンナノチューブ合成用触媒（B）の前駆体を得た。得られた前駆体 100 g を耐熱容器に秤取った。前駆体をマッフル炉にて、空气中 $500^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 雰囲気下で 30 分焼成した。その後、乳鉢で焼成物を粉砕して触媒（B）を得た。

[0136] <カーボンナノチューブ（A1）の作製>

[0137] 横型反応管の中央部に、カーボンナノチューブ合成用触媒（A）1.0 g を散布した石英ガラス製耐熱皿を設置した。横型反応管は加圧可能であり、かつ外部ヒーターで加熱可能であり、かつ内容積が 10 リットルであった。横型反応管にアルゴンガスを注入しながら排気を行うことで、反応管内の空気をアルゴンガスで置換した。置換後の横型反応管中の雰囲気酸素濃度 1 体

積%以下とした。次いで、横型反応管内の中心部温度が700℃になるまで外部ヒーターにて反応管を加熱した。中心部温度が700℃に到達した後、毎分0.1リットルの流速で1分間、水素ガスを反応管内に導入することで、触媒を活性化処理をした。その後、炭素源としてエチレンガスを毎分1リットルの流速で反応管内に導入することで、1時間接触反応を行った。反応終了後、反応管内のガスをアルゴンガスで置換することで、反応管内の温度が100℃以下になるまで反応管を冷却した。冷却後、生成したカーボンナノチューブを採取した。得られたカーボンナノチューブは、80メッシュの金網で粉砕するとともにろ過した。

[0138] <カーボンナノチューブ(A2)の作製>

[0139] 横型反応管の中央部に、カーボンナノチューブ合成用触媒(A)1.0gを散布した石英ガラス製耐熱皿を設置した。横型反応管は加圧可能であり、かつ外部ヒーターで加熱可能であり、かつ内容積が10リットルであった。横型反応管にアルゴンガスを注入しながら排気を行うことで、反応管内の空気をアルゴンガスで置換した。置換後の横型反応管中の雰囲気酸素濃度1体積%以下とした。次いで、横型反応管内の中心部温度が700℃になるまで外部ヒーターにて反応管を加熱した。中心部温度が700℃に到達した後、毎分0.1リットルの流速で1分間、水素ガスを反応管内に導入することで、触媒を活性化処理をした。その後、炭素源としてエチレンガスを毎分1リットルの流速で反応管内に導入することで、2時間接触反応を行った。反応終了後、反応管内のガスをアルゴンガスで置換することで、反応管内の温度が100℃以下になるまで反応管を冷却した。冷却後、生成したカーボンナノチューブを採取した。得られたカーボンナノチューブは、80メッシュの金網で粉砕するとともにろ過した。

[0140] <カーボンナノチューブ(B1)の作製>

[0141] 横型反応管の中央部に、カーボンナノチューブ合成用触媒(B)1.0gを散布した石英ガラス製耐熱皿を設置した。横型反応管は加圧可能であり、かつ外部ヒーターで加熱可能であり、かつ内容積が10リットルであった。横

型反応管にアルゴンガスを注入しながら排気を行うことで、反応管内の空気をアルゴンガスで置換した。置換後の横型反応管中の雰囲気酸素濃度を1体積%以下とした。次いで、横型反応管内の中心部温度が700℃になるまで外部ヒーターにて反応管を加熱した。中心部温度が700℃に到達した後、毎分0.1リットルの流速で1分間、水素ガスを反応管内に導入することで、触媒を活性化処理をした。その後、炭素源としてエチレンガスを毎分1リットルの流速で反応管内に導入することで、1時間接触反応を行った。反応終了後、反応管内のガスをアルゴンガスで置換することで、反応管内の温度が100℃以下になるまで反応管を冷却した。冷却後、生成したカーボンナノチューブを採取した。得られたカーボンナノチューブは、80メッシュの金網で粉砕するとともにろ過した。

[0142] <カーボンナノチューブ (B2) の作製>

[0143] 横型反応管の中央部に、カーボンナノチューブ合成用触媒(B)1.0gを散布した石英ガラス製耐熱皿を設置した。横型反応管は加圧可能であり、かつ外部ヒーターで加熱可能であり、かつ内容積が10リットルであった。横型反応管にアルゴンガスを注入しながら排気を行うことで、反応管内の空気をアルゴンガスで置換した。置換後の横型反応管中の雰囲気酸素濃度を1体積%以下とした。次いで、横型反応管内の中心部温度が700℃になるまで外部ヒーターにて反応管を加熱した。中心部温度が700℃に到達した後、毎分0.1リットルの流速で1分間、水素ガスを反応管内に導入することで、触媒を活性化処理をした。その後、炭素源としてエチレンガスを毎分1リットルの流速で反応管内に導入することで、2時間接触反応を行った。反応終了後、反応管内のガスをアルゴンガスで置換することで、反応管内の温度が100℃以下になるまで反応管を冷却した。冷却後、生成したカーボンナノチューブを採取した。得られたカーボンナノチューブは、80メッシュの金網で粉砕するとともにろ過した。

[0144] <CNT塗液の作製>

[0145] 本願発明の樹脂組成物の一態様であるCNT塗液の作製方法を以下に示す

。

[0146] (実施例 1)

[0147] 三菱化学社製エポキシ樹脂グレード 1 2 5 6 を、ブチルカルビトールアセテートに溶解することで、固形分 4 0 % のエポキシ樹脂溶液を作製した。エポキシ樹脂溶液には、固形分 1 5 g に対して、カーボンナノチューブ (A 1) 0. 7 8 9 g を混合した。エポキシ樹脂溶液をフーバーマラーで 3 回練り、C N T 塗液 (A 1 a) を得た。混練は荷重 1 5 0 l b (= 6 6 7 N)、回転速度 1 0 0 r p m の条件で行った。

[0148] (実施例 2 ~ 9)

[0149] 表 1 に掲載したカーボンナノチューブの種類とカーボンナノチューブの添加量に変更した以外は実施例 1 と同様の方法により、それぞれ C N T 塗液を得た。

[0150] [表 1]

	CNT塗液	CNTの種類	固形分中の CNT割合(%)	CNT添加量(g)
実施例1	A1a	A1	5	0.789
実施例2	A1c	A1	3	0.464
実施例3	A1d	A1	10	1.67
実施例4	A1e	A1	20	2.65
実施例5	A1f	A1	25	5
実施例6	A1g	A1	30	6.43
実施例7	A2	A2	5	0.789
実施例8	B1	B1	5	0.789
実施例9	B2	B2	5	0.789

[0151] (実施例 1 0)

[0152] カーボンナノチューブ (A 1) 0. 7 8 9 g、スチレン・アクリル系ポリマー (ジョンソンポリマー社製、ジョンクリル 6 8 3) 1 5 g、及び M E K (メチルエチルケトン) 1 5 6. 3 g を 2 2 5 c m³ のガラス瓶に仕込んだ。ジルコニアビーズをメディアとしてペイントコンディショナーを用いて 1 時間、材料の分散を行うことで、C N T 塗液 (W A 1) を得た。

[0153] (実施例 1 1)

[0154] カーボンナノチューブの種類を表 2 に掲載した通りに変更した以外は実施例 1 0 と同様の方法により、C N T 塗液 (W B 1) を得た。

[0155] [表2]

	CNT塗液	CNTの種類	固形分中の CNT割合(%)	CNT添加量(g)
実施例10	WA1	A1	5	0.789
実施例11	WB1	B1	5	0.789

[0156] <カーボンナノチューブ含有層を有する積層体の作製>

[0157] (実施例12)

[0158] 東レ株式会社製PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム（ルミラー100、T60）を基材として積層体を得た。基材の片面にCNT塗液（A1a）を、バーコーターを用いて塗工した。塗工は、カーボンナノチューブ含有層の膜厚が10 μ mとなるように行った。その後、電気オーブン中で150 $\pm$ 5 $^{\circ}$ Cにて60分間、塗液を乾燥させることで、基材上にカーボンナノチューブ含有層を形成した。得られた積層体について、カーボンナノチューブ含有層の膜厚及び表現系L*a*b*の値を測定した。

[0159] (実施例13～26)

[0160] 実施例13～26は以下の二点の少なくともいずれか一方において実施例12と異なる：実施例12で使用したCNT塗液（A1a）の替わりに、表3に掲載したCNT塗液を用いた点；表3に掲載の通りCNT含有層の膜厚を変更した点。それ以外は、実施例12と同様な方法により、基材上にカーボンナノチューブ含有層を作製した。得られた積層体について、カーボンナノチューブ含有層の膜厚及び表現系L*a*b*の値を測定した。

[0161] 表3に実施例12～26に係るカーボンナノチューブ含有層の作製条件を示す。また表3に、基材上に設けられたカーボンナノチューブ含有層を有する積層体の評価結果を示す。漆黑性の評価基準は以下の通りとした：上記塗膜のL*が2.0以下かつb*が0以下のものを++（優良）とし、L*が2.1～2.4、かつb*が0以下のものを+（良好）とし、L*が2.5以上かつb*が0.1以上のものを+（不良）とした。

[0162]

[表3]

	CNT塗液	CNTの繊維径(nm)	固形分中のCNT割合(%)	CNT含有層(μm)	L*	a*	b*	漆黑性
実施例12	A1a	20	5	10	2.5	0.03	-0.08	+
実施例13	A2	25	5	10	2.4	0.05	-0.6	+
実施例14	B1	8	5	10	1.7	0.07	-1.5	++
実施例15	B2	12	5	10	1.8	0.08	-1.2	++
実施例16	A1a	20	5	20	2.2	0.03	-0.9	+
実施例17	A1a	20	5	30	2.2	0.06	-1.1	+
実施例18	A1a	20	5	50	2	0.04	-1.1	++
実施例19	WA1	20	5	10	2.3	0.01	-0.9	+
実施例20	WB1	8	5	10	2	0.09	-1.4	++
実施例21	WB1	8	5	20	1.9	0.02	-1.5	++
実施例22	WB1	8	5	30	1.8	0.07	-1.5	++
実施例23	A1c	20	3	10	2.2	0.03	-0.1	+
実施例24	A1d	20	10	10	1.6	-0.03	-1	++
実施例25	A1e	20	20	10	1.7	0.04	-1	++
実施例26	A1f	20	25	10	1.7	0.01	-1.1	++

[0163] <カーボンブラック塗液の作製>

[0164] (比較例1)

[0165] 三菱化学社製エポキシ樹脂グレード1256を、ブチルカルビトールアセテートに溶解することで、固形分40%のエポキシ樹脂溶液を作製した。エポキシ樹脂溶液の固形分15gに対して、デグザ社製カーボンブラック(COLOR Black FW-200)0.789gを混合した。フーバーマラーで3回練り、カーボンブラック塗液(C1)を得た。混練は荷重150lb(=667N)、回転速度100rpmの条件で行った。

[0166] (比較例2)

[0167] デグザ社製カーボンブラック(COLOR Black FW-200)0.789g、スチレン・アクリル系ポリマー(ジョンソンポリマー社製、ジョンクリル683)15g及びMEK(メチルエチルケトン)156.3gを225cm³のガラス瓶に仕込んだ。ジルコニアビーズをメディアとしてペイントコンディショナーを用いて1時間、材料の分散を行うことで、カーボンブラック塗液(WC1)を得た。

[0168] <カーボンブラック含有層を有する積層体の作製>

[0169] (比較例3)

[0170] 東レ株式会社製PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム(ルミラー100、T60)を基材とした。片面にカーボンブラック塗液(C1)を、バーコーターを用いて塗工した。塗液は、乾燥後の塗液の膜厚が10 μm となるように塗工した。その後、電気オーブン中で150 $\pm$ 5 $^{\circ}\text{C}$ にて60分

間、塗液を乾燥させた。以上のようにして基材上にカーボンブラック含有層を有する積層体を作製した。

[0171] (比較例4)

[0172] 東レ株式会社製PETフィルム(ルミラー100、T60)を基材として、片面にカーボンブラック塗液(WC1)を、バーコーターを用いて塗工した。乾燥後の塗液の膜厚が10 μ mとなるように塗工した。その後、電気オーブン中で150 $\pm$ 5 $^{\circ}$ Cにて60分間、塗液を乾燥させた。以上のようにして基材上にカーボンブラック含有層を有する積層体を作製した。

[0173] 表4に比較例3～4で作製したカーボンブラック含有層の作製条件と得られたカーボンブラック含有層を有する積層体の評価結果とを示す。漆黒性の評価基準は以下の通りとした：上記塗膜のL*が2.0以下かつb*が0以下のものを++(優良)とし、L*が2.1～2.4、かつb*が0以下のものを+(良好)とし、L*が2.5以上かつb*が0.1以上のものを-(不良)とした。

[0174] [表4]

	CB塗液	CBの平均粒径(nm)	固形分中のCB割合(%)	CB含有層(μ m)	L*	a*	b*	漆黒性
比較例3	C1	13	5	10	2.8	-0.21	0.3	-
比較例4	WC1	13	5	10	2.9	-0.25	0.5	-

[0175] <積層体の作製>

[0176] <クリア塗料の調製>

[0177] クリア層の形成に用いるクリア塗料の調製は次の通り行った。まず丸底フラスコ中に、有機溶媒(トルエン/キシレン/酢酸エチル/酢酸ブチル=70部/15部/10部/5部からなる混合液)を入れた。次に有機溶媒にメラミン焼き付け用アクリル樹脂(DIC株式会社製、ACRYDIC A405)を添加した。これらの材料を1時間攪拌することによりクリア塗料を調製した。

[0178] (実施例27)

[0179] 実施例12で作製したカーボンナノチューブ含有層を有する積層体を用いて、さらにクリア層が積層された積層体を作製した。乾燥後のクリア塗料の

膜厚が $30\mu\text{m}$ となるように、カーボンナノチューブ含有層上にエアスプレーを用いてクリア塗料を静電塗装した。得られた塗膜面を $150\pm5^{\circ}\text{C}$ にて20分間乾燥させてクリア層を形成することにより積層体を作製した。得られた積層体について、 $L^*a^*b^*$ 表現系の値及び平均反射率を測定した。

[0180] (実施例28～41)

[0181] 実施例13～26で作製したカーボンナノチューブ含有層を有する積層体を用いて、さらにクリア層が積層された積層体を作製した。実施例27と同様の方法により、それぞれの実施例において積層体を作製した。得られた積層体について、 $L^*a^*b^*$ 表現系の値及び平均反射率を測定した。

[0182] 表5に実施例27～41で作製した積層体の作製条件と評価結果を示す。漆黒性の評価基準は以下の通りとした：上記塗膜の L^* が2.0以下かつ b^* が0以下のものを++（優良）とし、 L^* が2.1～2.4、かつ b^* が0以下のものを+（良）とし、 L^* が2.5以上かつ b^* が0.1以上を-（不良）とした。

[0183] [表5]

	CNT塗液	CNTの繊維径(nm)	固形分中のCNT割合(%)	CNT含有層(μm)	L^*	a^*	b^*	漆黒性	平均反射率(%)
実施例27	A1a	20	5	10	2	0.12	-1.3	++	3.1
実施例28	A2	25	5	10	2.1	0.16	-1	+	3.3
実施例29	B1	8	5	10	1.5	0.15	-1.9	++	2.5
実施例30	B2	12	5	10	1.4	0.19	-1.5	++	2.8
実施例31	A1a	20	5	20	1.9	0.13	-1.4	++	2.5
実施例32	A1a	20	5	30	1.9	0.16	-1.6	++	2.2
実施例33	A1a	20	5	50	1.7	0.16	-1.6	++	2
実施例34	WA1	20	5	10	2	0.21	-1.3	++	2.9
実施例35	WB1	8	5	10	1.8	0.19	-1.8	++	2.8
実施例36	WB1	8	5	20	1.6	0.2	-2	++	2.7
実施例37	WB1	8	5	30	1.6	0.17	-2	++	2.5
実施例38	A1c	20	3	10	2.4	0.13	-0.5	+	4.9
実施例39	A1d	20	10	10	1.3	0.13	-1.4	++	2.2
実施例40	A1e	20	20	10	1.4	0.12	-1.3	++	2.1
実施例41	A1f	20	25	10	1.4	0.11	-1.5	++	2.1

[0184] (比較例5)

[0185] 比較例3で作製したカーボンブラック含有層を有する積層体を用いて、さらにクリア層が積層された積層体を作製した。乾燥後のクリア塗料の膜厚が $30\mu\text{m}$ となるように、カーボンブラック含有層上にエアスプレーを用いてクリア塗料を静電塗装した。得られた塗膜面を $150\pm5^{\circ}\text{C}$ にて20分間乾燥させてクリア層を形成することにより積層体を作製した。得られた積層体について、 $L^*a^*b^*$ 表現系の値及び平均反射率を測定した。

[0186] (比較例 6)

[0187] 比較例 4 で作製したカーボンブラック含有層を有する積層体を用いて、さらにクリア層が積層された積層体を作製した。乾燥後のクリア塗料の膜厚が $30\ \mu\text{m}$ となるように、カーボンブラック含有層上にエアスプレーを用いてクリア塗料を静電塗装した。得られた塗膜面を $150 \pm 5^\circ\text{C}$ にて 20 分間乾燥させてクリア層を形成することにより積層体を作製した。得られた積層体について、 $L^* a^* b^*$ 表現系の値及び平均反射率を測定した。

[0188] 表 6 に比較例 5 ～ 6 で作製した積層体の作製条件と評価結果を示す。漆黒性の評価基準は以下の通りとした：上記塗膜の L^* が 2.0 以下かつ b^* が 0 以下のものを ++ (優良) とし、 L^* が 2.1 ～ 2.4、かつ b^* が 0 以下のものを + (良好) とし、 L^* が 2.5 以上かつ b^* が 0.1 以上のものを - (不良) とした。

[0189] [表 6]

	CB塗液	CBの平均粒径(nm)	固形分中のCB割合(%)	CB含有層(μm)	L^*	a^*	b^*	漆黒性	平均反射率(%)
比較例5	C1	13	5	10	3.2	0.21	0.3	-	5.8
比較例6	WC1	13	5	10	3.5	0.19	0.4	-	6.7

[0190] (実施例 4 2)

[0191] 株式会社光社製ステンレス板 (ユニホビー (登録商標) 素材シリーズ、KHS532、厚み $0.5\ \text{mm}$) を基材として、積層体を作製した。乾燥後の CNT 塗液 (A1a) の膜厚が $10\ \mu\text{m}$ となるように基材の片面に CNT 塗液 (A1a) を、バーコーターを用いて塗工した。その後、塗液を電気オーブン中で $150 \pm 5^\circ\text{C}$ にて 60 分間乾燥させることで基材上にカーボンナノチューブ含有層を形成した。その後、乾燥後のクリア塗料の膜厚が $30\ \mu\text{m}$ となるようにカーボンナノチューブ含有層上にエアスプレーを用いてクリア塗料を静電塗装した。得られた塗膜面を $150 \pm 5^\circ\text{C}$ にて 20 分間乾燥させてクリア層を形成することにより積層体を作製した。得られた積層体について、 $L^* a^* b^*$ 及び平均反射率を測定した。

[0192] 表 7 に実施例 4 2 で作製した積層体の作製条件と評価結果を示す。漆黒性の評価基準は、上記塗膜の L^* が 2.0 以下かつ b^* が 0 以下のものを ++ (

優良)とし、 L^* が2.1~2.4、かつ b^* が0以下を○(良好)、 L^* が2.5以上かつ b^* が0.1以上のものを－(不良)とした。

[0193] [表7]

	CNT塗液	CNTの繊維径(nm)	固形分中のCNT割合(%)	CNT含有層(μm)	L^*	a^*	b^*	漆黑性	平均反射率(%)	基材の平均透過率(%)
実施例42	A1a	20	5	10	1.5	0.1	-1.5	++	2.5	0

[0194] <積層体の作製>

[0195] <透明保護膜の作製>

[0196] クリア層の形成に用いる透明保護膜の材料について説明する。

[0197] (1) 透明保護膜材料A

[0198] J S R株式会社製、中空シリカ粒子含有アクリル系UV硬化型低屈折率材料TU-2180(固形分濃度10質量%)を固形分が1.5質量%になるようにメチルエチルケトンで希釈した。

[0199] (2) 透明保護膜材料B

[0200] 日揮触媒化成株式会社製中空シリカ粒子含有シリコン系UV硬化型低屈折率材料ELCOM P-5024(固形分濃度3質量%)を固形分濃度が1.5質量%になるようにメチルエチルケトンで希釈した。

[0201] (3) 透明保護膜材料C

[0202] 東レ株式会社製PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム(ルミラー100、T60)を透明保護膜材料Cとした。

[0203] (実施例43)

[0204] 実施例12で作製したカーボンナノチューブ含有層を有する積層体を用いて、さらにクリア層が積層された積層体を作製した。乾燥後の透明保護膜材料Aの膜厚が $30\mu\text{m}$ となるようにカーボンナノチューブ含有層上にエスプレーを用いて透明保護膜材料Aを静電塗装した。得られた塗膜面を $80\pm 5^\circ\text{C}$ にて20分間乾燥させた。その後、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の活性エネルギー線量を加え硬化させてクリア層を形成することにより積層体を作製した。得られた積層体について、 $L^*a^*b^*$ 表現系の値を測定した。

[0205] (実施例44)

[0206] 実施例12で作製したカーボンナノチューブ含有層を有する積層体を用い

て、さらにクリア層が積層された積層体を作製した。乾燥後の透明保護膜材料Bの膜厚が $30\mu\text{m}$ となるようにカーボンナノチューブ含有層上にエスプレーを用いて透明保護膜材料Bを静電塗装した。得られた塗膜面を $80\pm 5^{\circ}\text{C}$ にて20分間乾燥させた。その後、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の活性エネルギー線量を加え硬化させてクリア層を形成することにより積層体を作製した。得られた積層体について、 $L^*a^*b^*$ 表現系の値を測定した。

[0207] (実施例45)

[0208] 実施例12で作製したカーボンナノチューブ含有層を有する積層体を用いて、さらにクリア層が積層された積層体を作製した。透明保護膜材料Cをカーボンナノチューブ含有層上に重ねることで、クリア層を形成することにより積層体を作製した。得られた積層体について、 $L^*a^*b^*$ 表現系の値を測定した。

[0209] 表8に実施例43～45で作製した積層体の作製条件と評価結果を示す。漆黒性の評価基準は以下の通りとした：上記塗膜の L^* が2.0以下かつ b^* が0以下のものを++（優良）、 L^* が2.1～2.4、かつ b^* が0以下のものを+（良好）、 L^* が2.5以上かつ b^* が0.1以上のものを-（不良）とした。

[0210] [表8]

	CNT塗液	CNTの繊維径(nm)	固形分中のCNT割合(%)	CNT含有層(μm)	L^*	a^*	b^*	漆黒性
実施例43	A1a	20	5	10	2	0.1	-0.8	++
実施例44	A1a	20	5	10	2	0.09	-1	++
実施例45	A1a	20	5	10	2.2	0.05	-0.1	+

[0211] <ポリエステル樹脂溶液の製造>

[0212] 5Lの四ツ口フラスコに温度計、攪拌機、冷却管を取り付けた。かかるフラスコにトリメチロールプロパン134gとアジピン酸1752gを入れて混合した。かかる混合物を窒素ガス雰囲気下で 210°C に昇温させた。その後、7時間かけて縮合反応を行った。生成物を 170°C に冷却後、3-メチルー1,5-ペンタンジオール1416gを徐々に追加した。かかる混合物が均一な溶液となった時点で触媒としてトリスイソプロポキシチタネートを添加した。トリスイソプロポキシチタネートは全固形分に対し80ppmの

割合で混合物に添加した。混合物を還流しながら、反応固形分の酸価が0.1 mg KOH/g 未満になるまで12時間縮合反応を継続した。水酸基価が55 mg KOH/g を超えた時点で無水マレイン酸294.18 g を徐々に添加することで、混合物と反応させた。再度トリスイソプロポキシチタネートを全固形分に対し50 ppmの割合で混合物に徐々に添加した。酸価が52 mg KOH/g になった時点で反応を終了させた。減圧下で縮合水を生成物から十分除去すると、平均分子量が3160であり、25℃で390 mPa・s を呈するカルボキシル基含有ポリエステルが得られた。

[0213] 次に別途用意した1 Lの四ツ口フラスコに温度計、攪拌機を取り付けた。かかるフラスコにジペンタエリスリトールヘキサアクリレート93.75 g を入れて60℃に昇温した。その後、上記原料に上記カルボキシル基含有ポリエステル6.25 g を徐々に添加し、これらを溶解した。更に熱重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.94 g を上記原料に添加した。p-メトキシフェノールを添加後、これが十分に溶解するまで攪拌を続けた。溶解物を60℃の温度で維持しながら、次に溶解物にジイソプロポキシアルミニウムモノアセト酢酸エチルエステルを3.13 g 加えた。かかる工程により、ポリエステル樹脂溶液を得た。

[0214] <CNT塗液の作製>

[0215] (実施例46)

[0216] <カーボンナノチューブ含有層を有する積層体の作製>

[0217] カーボンナノチューブ(A1) 8.6 g、ポリエステル樹脂溶液60.2 g、イルガデュア907 (BASFジャパン株式会社製) 12.0 g、DET-X-S (日本化薬株式会社製) 5.2 g、M-408 (東亜合成化学株式会社製) 51.6 g 及びDT-170 (東都化成株式会社製ポリエステル) 34.4 g を混合した。混合物をフーバーマラーで3回練ることで、CNT塗液(A1aA)を得た。混練の条件は、荷重150 lb (=667 N)、回転速度100 rpmであった。

[0218] (実施例47)

[0219] <積層体の作製>

[0220] 東レ株式会社製PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム（ルミラー100、T60）を基材として、積層体を得た。基材の片面に、UV照射付ロールコーターを用いてCNT塗液（A1aA）を印刷した。印刷は乾燥後の塗液の膜厚が10 μ mとなるように行った。基材上にカーボンナノチューブ含有層を形成することで、積層体を得た。

[0221] （実施例48）

[0222] 実施例47で作製したカーボンナノチューブ含有層を有する積層体を用いて、さらにクリア層が積層された積層体を作製した。乾燥後のクリア塗料の膜厚が30 μ mとなるようにカーボンナノチューブ含有層上にエアスプレーを用いてクリア塗料を静電塗装した。得られた塗膜面を150 $\pm$ 5 $^{\circ}$ Cにて20分間乾燥させてクリア層を形成することにより積層体を作製した。得られた積層体について、L*a*b*表現系の値を測定した。

[0223] 表9に実施例48で作製した積層体の作製条件と評価結果を示す。漆黒性の評価基準は以下の通りとした：上記塗膜のL*が2.0以下かつb*が0以下のもののものを++（優良）とし、L*が2.1～2.4、かつb*が0以下を○（良好）、L*が2.5以上かつb*が0.1以上のものを－（不良）とした。

[0224] [表9]

	CNTインキ	CNTの繊維径(nm)	固形分中のCNT割合(%)	CNT含有層(μ m)	L*	a*	b*	漆黒性
実施例48	A1aA	20	5	10	1.8	0.07	-1.2	++

[0225] <カーボンナノチューブを含有するアクリルメラミン塗料作製>

[0226] （実施例49）

[0227] カーボンナノチューブ（A1）3.2g、アクリル樹脂（DIC社製アクリディック47-712）25.6g、溶媒（トルエン：キシレン：酢酸ブチル：東燃ゼネラル石油社製ソルベッソ150の質量比3：3：2：2の混合溶媒）68.2g及びジルコニアビーズ150gを225cm³ガラス瓶に計量し、レッドデビル社製ペイントコンディショナーにて2時間分散後、ジルコニアビーズを分離除去しカーボンナノチューブの分散体を得た。この分

散体 100 質量部、アクリル樹脂（D I C 社製アクリディック 47-712）73.9 質量部、メラミン樹脂（D I C 社製スーパーベッカミン L-177-60）20.9 質量部を高速攪拌機にて攪拌して、CNT 塗液（アクリルメラミン塗料）を得た。

[0228] <カーボンナノチューブを含有するアクリルウレタン塗料作製>

[0229] （実施例 50）

[0230] カーボンナノチューブ（A1）3.0 g、アクリルポリオール樹脂（D I C 社製アクリディック A-801-P）24.0 g、溶媒（トルエン：酢酸ブチルの質量比 7：3 の混合溶媒）88.4 g 及びジルコニアビーズ 150 g を 225 cm³ ガラス瓶に投入した。これらの原料をレッドデビル社製ペイントコンディショナーにて 2 時間分散させた。その後、分散された原料からジルコニアビーズを分離除去することで、カーボンナノチューブの分散体を得た。塗装直前に、この分散体 100 質量部、アクリルポリオール樹脂（D I C 社製アクリディック A-801-P）47.3 質量部及びイソシアネート樹脂（D I C 社製バーノック DN-950）20.4 質量部を高速攪拌機にて攪拌した。以上により CNT 塗液（アクリルウレタン塗料）を得た。

[0231] <透明アクリルメラミン塗料作製>

[0232] アクリル樹脂（D I C 社製アクリディック 44-179）100 質量部、メラミン樹脂（D I C 社製スーパーベッカミン L-177-60）25 質量部を高速攪拌機にて攪拌して、透明アクリルメラミン塗料を得た。

[0233] <透明アクリルウレタン塗料作製>

[0234] 塗装直前に、アクリルポリオール樹脂（D I C 社製アクリディック A-801-P）100 質量部、イソシアネート樹脂（D I C 社製バーノック DN-950）30 質量部を高速攪拌機にて攪拌して、透明アクリルウレタン塗料を得た。

[0235] <CNT 塗液の希釈>

[0236] カーボンナノチューブ含有層の形成に用いる CNT 塗液の希釈は混合溶媒で行った。混合溶媒は、トルエン：キシレン：酢酸ブチル：東燃ゼネラル石

油社製ソルベッソ 150 の質量比 3 : 3 : 2 : 2 の組成を有していた。ビーカー中に、混合溶媒と CNT 塗液とを入れて、高速攪拌機を用いてこれらを 5 分間攪拌した。以上によりスプレー塗装に適する粘度のクリア塗料を調製した。

[0237] <クリア塗料の希釈>

[0238] クリア層の形成に用いるクリア塗料の希釈は希釈溶剤で行った。ビーカー中に、クリア塗料と希釈溶剤とを入れて、高速攪拌機を用いてこれらを 5 分間攪拌した。以上によりスプレー塗装粘度のクリア塗料を調整した。

[0239] アクリルメラミン塗料を使用する場合、クリア塗料の希釈溶剤の組成はトルエン : キシレン : 酢酸ブチル : 東燃ゼネラル石油社製ソルベッソ 150 の質量比が 3 : 3 : 2 : 2 であった。アクリルウレタン塗料を使用する場合は希釈溶剤の組成はトルエン : 酢酸ブチルの質量比が 3 : 7 であった。

[0240] <カーボンナノチューブを含有するアクリルメラミン積層体作製>

[0241] (実施例 51)

[0242] 実施例 49 で得た CNT 塗液 (アクリルメラミン塗料) を混合溶媒 (トルエン : キシレン : 酢酸ブチル : 東燃ゼネラル石油社製ソルベッソ 150 の質量比 3 : 3 : 2 : 2) にてスプレー塗装に適する粘度に希釈した。CNT 塗液の膜厚が 30 μm になるように、ブリキ板に対して希釈した CNT 塗液をスプレー塗装した。スプレー塗装はエアスプレーガン (アネスト岩田社製 W-61-2G) を用いて行った。ブリキ板を 30 分間室温放置した。その後、乾燥器にて 80℃ 20 分間、塗料を乾燥した。別途、透明アクリルメラミン塗料を混合溶媒 (トルエン : キシレン : 酢酸ブチル : 東燃ゼネラル石油社製ソルベッソ 150 の質量比 3 : 3 : 2 : 2 の混合溶媒) でスプレー塗装に適する粘度に希釈した。乾燥した CNT 塗液の上に、希釈した透明アクリルメラミン塗料をスプレー塗装した。スプレー塗装はエアスプレーガン (アネスト岩田社製 W-61-2G) を用いて、透明アクリルメラミンの膜厚が 30 μm になるように行った。塗装後、ブリキ板を 30 分間室温放置した。その後、乾燥器にて 140℃ 30 分間ブリキ板を焼き付けることで、塗料を乾

燥させた。以上によりカーボンナノチューブのアクリルメラミン積層体を得た。得られた積層体について、 $L^*a^*b^*$ 表現系の値を測定した。

[0243] <カーボンナノチューブを含有するアクリルウレタン積層体作製>

[0244] (実施例 5 2)

[0245] 実施例 5 0 で得た CNT 塗液 (アクリルウレタン塗料) を混合溶媒 (トルエン : 酢酸ブチルの質量比 3 : 7) にてスプレー塗装に適する粘度に希釈した。ブリキ板に対して CNT 塗液の膜厚が $30\ \mu\text{m}$ になるように、希釈された CNT 塗液をスプレー塗装した。スプレー塗装はエアスプレーガン (アネスト岩田社製 W-61-2G) にて行った。塗装されたブリキ板を 30 分間室温放置した後、乾燥器にて CNT 塗液を 80°C 20 分間乾燥した。別途、透明アクリルウレタン塗料を溶媒 (トルエン : 酢酸ブチルの質量比 7 : 3 の混合溶剤) でスプレー塗装に適する粘度に希釈した。乾燥させた CNT 塗液の上に、希釈した透明アクリルウレタン塗料をスプレー塗装した。スプレー塗装は透明アクリルウレタン塗料の膜厚が $30\ \mu\text{m}$ になるように、エアスプレーガン (アネスト岩田社製 W-61-2G) にて行った。塗装後、ブリキ板を 30 分間室温放置した。放置後、乾燥器にて 80°C 30 分間焼き付けることで、塗料を乾燥させた。以上により、カーボンナノチューブを含有するアクリルウレタン積層体を得た。得られた積層体について、 $L^*a^*b^*$ 表現系の値を測定した。

[0246] 表 10 に実施例 5 1、5 2 で作製した積層体の作製条件と評価結果を示す。漆黒性の評価基準は以下の通りとした : 上記塗膜の L^* が 2.0 以下かつ b^* が 0 以下のものを ++ (優良) とし、 L^* が 2.1 ~ 2.4、かつ b^* が 0 以下を ○ (良好)、 L^* が 2.5 以上かつ b^* が 0.1 以上のものを - (不良) とした。

[0247] [表10]

	CNT塗液	CNTの繊維径(nm)	固形分中のCNT割合(%)	CNT含有層(μm)	L^*	a^*	b^*	漆黒性
実施例51	アクリルメラミン塗料	20	5	10	1.63	0.02	-0.33	++
実施例52	アクリルウレタン塗料	20	5	10	1.52	0.04	-0.38	++

[0248] <カーボンブラックを含有するアクリルメラミン塗料作製>

[0249] (比較例 7)

[0250] カーボンブラック (デグサ社製 Color Black FW-200) 3.2 g、アクリルワニス (D I C 社製 アクリディック 47-712) 25.6 g、溶媒 (トルエン : キシレン : 酢酸ブチル : 東燃ゼネラル石油社製 ソルベッソ 150 の質量比 3 : 3 : 2 : 2 の混合溶剤) 42.3 g 及び ジルコニアビーズ 150 g を 225 cm³ ガラス瓶に投入した。これらの原料をレッドデビル社製ペイントコンディショナーにて 2 時間分散させた。その後、分散された原料からジルコニアビーズを分離除去することで、カーボンブラックの分散体を得た。この分散体 100 質量部、アクリルワニス (D I C 社製 アクリディック 47-712) 100.8 質量部及びメラミンワニス (D I C 社製 スーパーベッカミン L-177-60) 28.5 質量部を高速攪拌機にて攪拌した。以上により、カーボンブラック塗液 (アクリルメラミン塗料) を得た。

[0251] <カーボンブラックを含有するアクリルウレタン塗料作製>

[0252] (比較例 8)

[0253] カーボンブラック (デグサ社製 Color Black FW-200) 3.0 g、アクリルポリオールワニス (D I C 社製 アクリディック A-801-P) 24.0 g、溶媒 (トルエン : 酢酸ブチルの質量比 7 : 3 の混合溶媒) 69.8 g 及び ジルコニアビーズ 150 g を 225 cm³ ガラス瓶に投入した。これらの原料をレッドデビル社製ペイントコンディショナーにて 2 時間分散させた。その後、分散された原料からジルコニアビーズを分離除去することで、カーボンブラックの分散体を得た。塗装直前に、この分散体 100 質量部、アクリルポリオールワニス (D I C 社製 アクリディック A-801-P) 56.5 質量部及びイソシアネートワニス (D I C 社製 バーノック DN-950) 28.5 質量部を高速攪拌機にて攪拌した。以上により、カーボンブラック塗液 (アクリルウレタン塗料) を得た。

[0254] <カーボンブラックを含有するアクリルメラミン積層体作製>

[0255] (比較例 9)

[0256] 比較例 7 で得たカーボンブラック塗液（アクリルメラミン塗料）を混合溶媒（トルエン：キシレン：酢酸ブチル：東燃ゼネラル石油社製ソルベッソ 150 の質量比 3 : 3 : 2 : 2）にてスプレー塗装に適する粘度に希釈した。CB 塗液の膜厚が 30 μm になるように、ブリキ板に対して希釈した CB 塗液をスプレー塗装した。スプレー塗装はエアスプレーガン（アネスト岩田社製 W-61-2G）を用いて行った。ブリキ板を 30 分間室温放置した後、乾燥器にて 80℃ 20 分間、塗料を乾燥した。別途、透明アクリルメラミン塗料を混合溶媒（トルエン：キシレン：酢酸ブチル：東燃ゼネラル石油社製ソルベッソ 150 の質量比 3 : 3 : 2 : 2）でスプレー塗装に適する粘度に希釈した。乾燥した CB 塗液の上に、希釈した透明アクリルメラミン塗料をスプレー塗装した。スプレー塗装はエアスプレーガン（アネスト岩田社製 W-61-2G）を用いて、透明アクリルメラミンの膜厚が 30 μm になるように行った。塗装後、ブリキ板を 30 分間室温放置した。放置後、乾燥器にて 140℃ 30 分間ブリキ板を焼き付けることで、塗料を乾燥させた。以上により、カーボンブラックのアクリルメラミン積層体を得た。得られた積層体について、 $L^*a^*b^*$ 表現系の値を測定した。

[0257] <カーボンブラックを含有するアクリルウレタン積層体作製>

[0258] （比較例 10）

[0259] 比較例 8 で得たカーボンブラック塗液（アクリルウレタン塗料）を混合溶媒（トルエン：酢酸ブチルの質量比 3 : 7 の混合溶媒）にてスプレー塗装に適する粘度に希釈した。CB 塗液の膜厚が 30 μm になるように、ブリキ板に対して希釈した CB 塗液をスプレー塗装した。スプレー塗装はエアスプレーガン（アネスト岩田社製 W-61-2G）を用いて行った。ブリキ板を 30 分間室温放置した後、乾燥器にて 80℃ 20 分間、塗料を乾燥した。別途、透明アクリルウレタン塗料を混合溶媒（トルエン：酢酸ブチルの質量比 7 : 3）でスプレー塗装に適する粘度に希釈した。乾燥した CB 塗液の上に、希釈した透明アクリルメラミン塗料をスプレー塗装した。スプレー塗装はエアスプレーガン（アネスト岩田社製 W-61-2G）を用いて、透明アクリ

ルメラミンの膜厚が30 μm になるように行った。塗装後、ブリキ板を30分間室温放置した。放置後、乾燥器にて80℃30分間ブリキ板を焼き付けることで、塗料を乾燥させた。以上によりカーボンブラックのアクリルウレタン積層体を得た。得られた積層体について、 $L^*a^*b^*$ 表現系の値を測定した。

[0260] 表11に比較例9、10で作製した積層体の作製条件と評価結果を示す。漆黒性の評価基準は以下の通りとした：上記塗膜の L^* が2.0以下かつ b^* が0以下のものを++（優良）とし、 L^* が2.1～2.4、かつ b^* が0以下を○（良好）、 L^* が2.5以上かつ b^* が0.1以上のものを－（不良）とした。

[0261] [表11]

	CB塗液	CBの平均粒径(nm)	固形分中のCB割合(%)	CB含有層(μm)	L^*	a^*	b^*	漆黒性
比較例9	アクリルメラミン塗料	13	5	10	2.48	0	0.43	-
比較例10	アクリルウレタン塗料	13	5	10	1.98	-0.02	0.11	-

[0262] 上記実施例ではカーボンナノチューブと樹脂を含む樹脂組成物及び積層体を用いた。比較例では、カーボンブラックを使用した樹脂組成物及び積層体を用いた。実施例では比較例に比べて漆黒性の高い樹脂組成物及び積層体を得られた。以上より本発明は、カーボンブラックでは実現しがたい漆黒性を有する樹脂組成物及び積層体を提供できることが明らかとなった。

[0263] 以上、実施の形態を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記によって限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、発明のスコープ内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

[0264] この出願は、2014年6月12日に出願された日本出願特願2014-121732及び2014年11月20日に出願された日本出願特願2014-235234を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくともカーボンナノチューブと樹脂とを含んでなる樹脂組成物であって、基材上に積層された、前記樹脂組成物を含むカーボンナノチューブ含有層の膜厚が $10\mu\text{m}$ である際、積層された面方向から測定した積層体の L^* が 2.5 以下、 a^* が -2 以上 2 以下、かつ b^* が -1.5 以上 0 以下であることを特徴とする樹脂組成物。（ただし、 L^* 、 a^* および b^* は、JIS Z 8729で規定される $L^*a^*b^*$ 表色系における値を表わす。）
- [請求項2] 基材上に、少なくともカーボンナノチューブと樹脂とを含んでなるカーボンナノチューブ含有層が積層された積層体であって、カーボンナノチューブ含有層の膜厚が $10\mu\text{m}$ である際、積層された面方向から測定した積層体の L^* が 2.5 以下、 a^* が -2 以上 2 以下、かつ b^* が -1.5 以上 0 以下であることを特徴とする積層体。
- [請求項3] 基材上に、少なくともカーボンナノチューブと樹脂とを含んでなるカーボンナノチューブ含有層が積層された積層体であって、カーボンナノチューブ含有層の積層面に、さらにクリア層が積層された積層体であって、積層された面方向から測定した積層体の L^* が 2.5 以下、 a^* が -2 以上 2 以下かつ b^* が -2 以上 0.3 以下であり、基材上のカーボンナノチューブ含有層が塗布して形成されてなり、クリア層が透明樹脂またはガラスであることを特徴とする積層体。（ただし、 L^* 、 a^* および b^* は、JIS Z 8729で規定される $L^*a^*b^*$ 表色系における値を表わす。）
- [請求項4] カーボンナノチューブの繊維径が $8\sim 25\text{nm}$ であることを特徴とする請求項3記載の積層体。
- [請求項5] カーボンナノチューブ含有層中のカーボンナノチューブの量が $3\sim 30$ 質量%であることを特徴とする請求項3又は4いずれか記載の積層体。
- [請求項6] カーボンナノチューブ含有層の膜厚が $10\sim 50\mu\text{m}$ であることを

特徴とする請求項3～5いずれか記載の積層体。

[請求項7] クリア層の膜厚が $5 \sim 40 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項3～6いずれか記載の積層体。

[請求項8] 積層された面方向から測定した積層体の波長 $380 \sim 780 \text{nm}$ における平均反射率が5%以下である請求項3～7いずれか記載の積層体。

[請求項9] 基材の波長 $380 \sim 780 \text{nm}$ における平均透過率が5%以下である請求項3～8いずれか記載の積層体。

[請求項10] 基材上に、少なくともカーボンナノチューブと樹脂とを含んでなるカーボンナノチューブ含有層が積層され、カーボンナノチューブ含有層の積層面に、さらにクリア層が積層された積層体の製造方法であって、積層された面方向から測定した積層体の L^* が2.5以下、 a^* が-2以上2以下かつ b^* が-2以上0.3以下であり、基材上のカーボンナノチューブ含有層が塗布して形成され、クリア層が透明樹脂またはガラスであることを特徴とする積層体の製造方法。（ただし、 L^* 、 a^* および b^* は、JIS Z 8729で規定される $L^*a^*b^*$ 表色系における値を表わす。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/002879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/20(2006.01)i, B32B17/10(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L101/02(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, B05D1/00-7/26, C01B31/02, C08J7/04-7/06, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y A	JP 06-015223 A (Mazda Motor Corp.), 25 January 1994 (25.01.1994), claims; paragraph [0001]; fig. 1 & US 5702578 A & US 5976677 A	1-2 3-10
Y A	JP 08-071501 A (Mazda Motor Corp.), 19 March 1996 (19.03.1996), claim 1; paragraph [0001] (Family: none)	1-2 3-10
Y A	JP 2010-279899 A (Nikon Corp.), 16 December 2010 (16.12.2010), claim 1; paragraph [0014]; fig. 1 (Family: none)	1-2 3-10

☒ 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
 "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
28 July 2015 (28.07.15)

Date of mailing of the international search report
11 August 2015 (11.08.15)

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/JP2015/002879

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2011-201961 A (Nagase & Co., Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims 1, 6; paragraphs [0001], [0040] (Family: none)	1-2 3-10
Y A	JP 2013-209494 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 10 October 2013 (10.10.2013), claim 2; paragraphs [0013], [0031]; examples (Family: none)	1-2 3-10
A	JP 2012-112088 A (Mitsubishi Materials Corp.), 14 June 2012 (14.06.2012), claims 1, 6; paragraphs [0022], [0028], [0030] & US 2013/0221284 A1 & WO 2012/060292 A1 & EP 2636710 A1 & CN 103261344 A	1-10
A	JP 2011-252052 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 15 December 2011 (15.12.2011), claims 1, 7, 10; paragraph [0028] (Family: none)	1-10
A	JP 2006-239519 A (Fuji Heavy Industries Ltd.), 14 September 2006 (14.09.2006), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2008-302286 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 18 December 2008 (18.12.2008), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B27/20(2006.01)i, B32B17/10(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i,
C08K3/04(2006.01)i, C08L101/02(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 (I P C))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, C01B31/02, C08J7/04-7/06, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14,
C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
Y	JP 06-015223 A (マツダ株式会社) 1994. 01. 25 特許請求の範囲, [0001], 図 1	1-2
A	& US 5702578 A & US 5976677 A	3-10
Y	JP 08-071501 A (マツダ株式会社) 1996. 03. 19 請求項 1, [0001]	1-2
A	(ファミリーなし)	3-10

☒ 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
「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
「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

2 8 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

岸 進

4 S

3 5 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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
Y	JP 2010-279899 A (株式会社ニコン) 2010.12.16	1-2
A	請求項 1, [0014], 図 1 (ファミリーなし)	3-10
Y	JP 2011-201961 A (長瀬産業株式会社) 2011.10.13	1-2
A	請求項 1, 6, [0001], [0040] (ファミリーなし)	3-10
Y	JP 2013-209494 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社)	1-2
A	2013.10.10 請求項 2, [0013], [0031], 実施例 (ファミリーなし)	3-10
A	JP 2012-112088 A (三菱マテリアル株式会社) 2012.06.14	1-10
	請求項 1, 6, [0022], [0028], [0030] & US 2013/0221284 A1 & WO 2012/060292 A1 & EP 2636710 A1 & CN 103261344 A	
A	JP 2011-252052 A (大日精化工業株式会社) 2011.12.15	1-10
	請求項 1, 7, 10, [0028] (ファミリーなし)	
A	JP 2006-239519 A (富士重工業株式会社) 2006.09.14	1-10
	全文 (ファミリーなし)	
A	JP 2008-302286 A (関西ペイント株式会社) 2008.12.18	1-10
	全文 (ファミリーなし)	