

(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
2011 年 12 月 1 日(01.12.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/148835 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 55/08 (2006.01) B29L 7/00 (2006.01)
B29K 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/061398
- (22) 国際出願日: 2011 年 5 月 18 日(18.05.2011)
- (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 2010-120140 2010 年 5 月 26 日(26.05.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社(KONICA MINOLTA OPTO, INC.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 博文 (TANAKA Hirofumi) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカミノルタオプト株式会社内 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

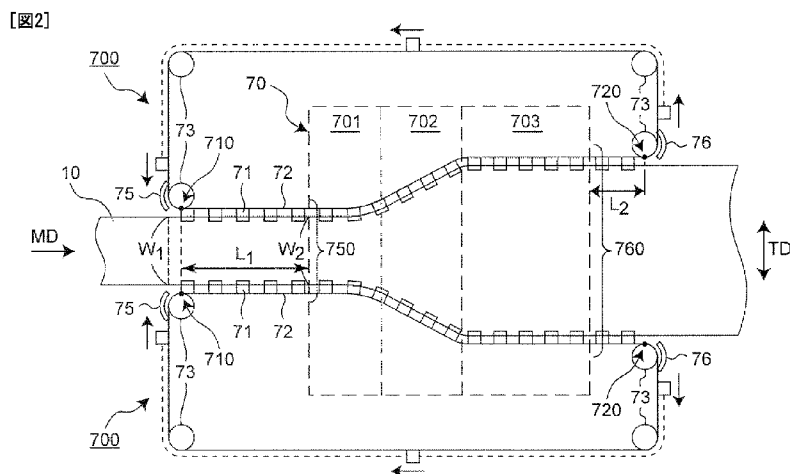
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

(54) 発明の名称: フィルムの製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for producing a film with an excellent conveyance property wherein variations in optical value and occurrence of foreign matter bright spots are sufficiently prevented at the end of the film. The method for producing the film comprises: a casting step for casting a solution produced by dissolving at least a polymeric material in a solvent on a support; a solvent evaporation step for evaporating the solvent from the cast solution on the support to form a film; a peeling step for peeling the film from the support; and a drawing step for introducing the film into a tenter and drawing the film at least in the width direction while conveying the film. Said method for producing the film is characterized in that the length (W_1) in the width direction of the film when the film is grasped and the length (W_2) in the width direction of the film when the film is introduced into the tenter satisfy a relational expression: $0.97 \leq W_2/W_1 \leq 1.03$, and the temperature (T_1) of a grasping tool when the film is grasped and the temperature (T_2) of the end of the film when the film is grasped satisfy a relational expression: $0 \leq T_1 - T_2 \leq 100$.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2011/148835 A1



フィルム端部において光学値のバラツキおよび異物輝点の発生が十分に防止され、搬送性に優れたフィルムを製造する方法を提供するため、少なくとも高分子材料を溶媒に溶解してなる溶液を支持体上に流延する流延工程と、流延された溶液から支持体上で溶媒を蒸発させてフィルムを形成する溶媒蒸発工程と、前記フィルムを支持体から剥離する剥離工程と、前記フィルムをテンター内に導入し、搬送しながら少なくとも幅方向に延伸する延伸工程とを有するフィルムの製造方法であって、前記フィルムを把持する時の前記フィルムの幅方向長さ W_1 と、前記フィルムをテンター内に導入する時のフィルムの幅方向長さ W_2 とが関係式、 $0.97 \leq W_2/W_1 \leq 1.03$ を満たし、前記フィルムを把持する時の把持具の温度 T_1 と、前記フィルムを把持する時の前記フィルム端部の温度 T_2 とが関係式、 $0 \leq T_1 - T_2 \leq 100$ を満たすことを特徴とするフィルムの製造方法。

明 細 書

発明の名称： フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明はフィルムの製造方法に関するものであり、特に液晶画像表示装置に有用な光学フィルムの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 溶液流延法は、高分子材料を含む溶液を支持体上に流延し、溶媒の蒸発を行い、フィルムを剥離する方法である。その後は、剥離したフィルムを乾燥し、幅方向の両端部を把持具により把持して延伸を行う。このとき、把持具はフィルム端部を把持してフィルムを幅方向に延伸した後、開放してフィルム端部を放す。把持具がフィルム端部を放した後、把持具は、テンターレーン上を周回移動して、すぐにフィルムの別の端部を把持して、次の延伸に備えるようになっている。しかしながら、上記した方法で製造されたフィルムは、把持具による把持部の周辺で変形が起こった。その結果、フィルム端部における把持部の比較的広い周辺において、レタデーション等の光学値にバラツキが生じたり、異物輝点が発生したりした。そのような問題がフィルム端部に発生すると、フィルムを十分に端まで製品として有効利用できなかった。

[0003] そこで、テンター内部の条件によって光学値の改善を図る技術が開示されている（特許文献１）。しかしながら、そのような技術を用いても、フィルム端部における光学値のバラツキや異物輝点は十分に防止できなかった。

[0004] 一方、フィルムは連続的に搬送されながら工業的に生産されるため、幅方向で蛇行することなく、円滑に搬送され得る搬送性が要求されている。搬送性が低下すると、フィルムは、例えばテンター入口や内部で引っ掛かって、所定の処理を円滑に行うことができず、生産性が低下する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-178992号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、フィルム端部において光学値のバラツキおよび異物輝点の発生が十分に防止され、搬送性に優れたフィルムを製造する方法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

[0007] 本発明は、少なくとも高分子材料を溶媒に溶解してなる溶液を支持体上に流延する流延工程と、流延された溶液から支持体上で溶媒を蒸発させてフィルムを形成する溶媒蒸発工程と、前記フィルムを支持体から剥離する剥離工程と、前記フィルムの幅方向両端部を把持具により把持した後、把持されたフィルムをテンター内に導入し、搬送しながら少なくとも幅方向に延伸する延伸工程とを有するフィルムの製造方法であって、

前記フィルムを把持する時の前記フィルムの幅方向長さ W_1 と、前記フィルムをテンター内に導入する時の前記フィルムの幅方向長さ W_2 とが下記関係式(A)；

$$0.97 \leq W_2 / W_1 \leq 1.03 \quad (A)$$

を満たし、

前記フィルムを把持する時の把持具の温度 T_1 と、前記フィルムを把持する時の前記フィルム端部の温度 T_2 とが下記関係式(B)；

$$0 \leq T_1 - T_2 \leq 100 \quad (B)$$

を満たすことを特徴とするフィルムの製造方法に関する。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、フィルム端部において光学値のバラツキおよび異物輝点の発生が十分に防止され、しかも搬送性に優れたフィルムを製造できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明に係るフィルムの製造方法を実施する装置の一例の概略構成図で

ある。

[図2] 図1の延伸工程の近傍を上から見たときの概略見取り図である。

[図3] 延伸工程において把持具としてクリップを用いた場合におけるフィルムの幅方向端部の一例の拡大模式図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明に係るフィルムの製造方法は、溶液流延法に基づくものであり、すなわち少なくとも流延工程、溶媒蒸発工程、剥離工程および延伸工程を実施する。セルロースエステルフィルムを製造する観点から好ましくは、流延工程、溶媒蒸発工程、および剥離工程を行った後、図1に示すように、第1乾燥工程6、延伸工程7、第2乾燥工程8および巻き取り工程9を順次実施する。図1において、延伸工程7は少なくとも幅方向に延伸を行う工程であり、搬送方向（長手方向）の延伸を行う場合は、延伸工程7において幅方向の延伸と同時に進めてもよいし、または第1乾燥工程6と延伸工程7との間で実施してもよい。図1において、第2乾燥工程8は、必ずしも行わなければならないというわけではなく、延伸工程7を実施した後、そのまま巻き取り工程9を行ってもよい。以下、図1から図3を用いて、各工程について詳しく説明する。図1は本発明のフィルムの製造方法を実施する装置の一例の概略構成図である。図2は、図1の延伸工程7の一例を上から見たときの概略見取り図である。図3は、図2において把持具71としてクリップを用いた場合におけるフィルムの幅方向端部の一例の拡大模式図である。図1から図3において、共通する符号は同様の部材または工程を示すものとする。本明細書中、幅方向はフィルムの幅方向（TD：Transverse Direction）を意味し、搬送方向はフィルム表面において幅方向（TD）と略直交するフィルムの搬送方向（MD：Machine Direction）を意味するものとする。

（流延工程）

流延工程は、少なくとも高分子材料を溶媒に溶解してなる溶液を支持体1上に流延する工程である。そのような溶液は以下、ドープと呼ぶものとし、

後で詳述する。

[0011] ドープを流延するに際し、詳しくはドープを加圧型定量ギヤポンプを通してダイ 2 に送液し、図 1 に示すように、流延位置において支持体 1 上にダイ 2 からドープをシート状に押し出して流延する。ダイ 2 は、口金部分のスリット形状を調整でき、かつ膜厚を均一にし易い観点から、加圧ダイを用いることが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイや T ダイ等が挙げられるが、何れも好ましく用いられる。製膜速度を上げるため、加圧ダイを支持体上に 2 基以上設け、ドープ量を分割して重層製膜してもよい。膜厚を調整する方法として、例えば、流延されたドープ膜の膜厚をブレードで調節するドクターブレード法、あるいは逆回転するロールで膜厚を調節するリバースロールコーター法等を採用してもよい。膜厚の調節は、所望の厚さになるように、ドープ濃度、ポンプの送液量、ダイの口金のスリット間隙、ダイの押し出し圧力、支持体の速度等を適宜調整することにより行うことができる。

[0012] 支持体 1 は、無限移送する無端のものが好ましく使用され、表面が鏡面となっているものがより好ましい。支持体は金属からなっているものが好ましく使用され、具体例として、例えば、ステンレスベルト、ステンレス鋼ベルトあるいは回転する金属ドラム等が挙げられる。

(溶媒蒸発工程)

溶媒蒸発工程は、流延された溶液膜（ドープ膜）から支持体 1 上で溶媒を蒸発させてフィルムを形成する工程である。溶媒を蒸発させるには、例えば、図 1 に示すように、乾燥機 3、4 により溶液膜（ドープ膜）側及び支持体裏側から加熱風を吹かせる方法、支持体の裏面から加熱液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等を挙げることができる。それらを適宜選択して組み合わせる方法も好ましい。ドープ膜の膜厚が薄ければ乾燥が早い。支持体の表面温度は通常、20℃以上で、溶媒が発泡しない温度に設定するのが好ましい。加熱風の温度は10℃から80℃が好ましい。

[0013] 溶媒蒸発工程においては、フィルムの剥離、ならびに剥離後の搬送性の観点から、残留溶媒量が250質量%以下、特に30質量%から200質量%

になるまで、ドープ膜を乾燥することが好ましい。

[0014] 本明細書中、残留溶媒量は下記の式 1) で表すことができる。

[0015] 式 1) 残留溶媒量 (質量%) = $\{ (M - N) / N \} \times 100$

ここで、Mはフィルムの所定の時点での質量、NはMのものを 110℃で 3 時間乾燥させた時の質量である。特に溶媒蒸発工程において達成された残留溶媒量を算出するときのMは剥離工程直前のフィルムの質量である。なお、残留溶媒量は、特記しない限り、フィルム幅方向中央部のフィルムを採取して測定された値である。

(剥離工程)

剥離工程は、支持体 1 上で溶液膜 (ドープ膜) から溶媒を蒸発させて得られたフィルムを、支持体が一周する前に剥離する工程である。支持体からフィルムを剥離する位置のことを剥離点といい、また剥離を助けるロール 5 を剥離ロールという。

[0016] フィルムを剥離した後、通常は、第 1 乾燥工程 6 を実施するが、第 1 乾燥工程 6 を実施することなく、延伸工程 7 を実施してもよい。

(第 1 乾燥工程)

第 1 乾燥工程 6 は、剥離されたフィルムを加熱し、溶媒をさらに蒸発させる乾燥工程である。乾燥手段は特に制限されず、例えば、熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等を用いることができる。簡便さの観点からは、例えば図 1 に示すように、千鳥状に配置したロール 6 1 でフィルムを搬送しながら、熱風等で乾燥を行うことが好ましい。乾燥温度は延伸工程に入る時のフィルムの残留溶媒により異なるが、溶媒の蒸発に伴うフィルムの表面への結露、伸縮率、溶媒の発泡等を考慮して、20℃から 80℃の範囲で 3 から 5 段階の温度に分けて、徐々に高くしていくことが好ましい。

(延伸工程)

延伸工程 7 は、フィルム 10 の幅方向両端部を把持具により把持した後、把持されたフィルムをテンター 70 内に導入し、搬送しながら少なくとも幅方向に延伸する工程である。

[0017] 詳しくは、図2に示すように、テンター70には、フィルムの幅方向端部を担持する多数の把持具71、当該多数の把持具71を取り付ける無端チェーン72、当該無端チェーン72を案内するテンターレール（図示せず）、および無端チェーン72が掛け渡される複数のスプロケット73を有する把持具移動手段700が、フィルムを挟んで両側に備わっている。両方の把持具移動手段700間において、フィルム側のテンターレールの間隔は、幅方向の所定の延伸倍率が達成されるように形成される。詳しくは両方の把持具移動手段700におけるフィルム側のテンターレールは、把持具71がフィルム端部の把持を開始する把持開始位置710からテンター70に入るまでは、フィルムの幅方向長さについて後で詳述する W_2/W_1 が所定の範囲を達成するように略平行に形成され、テンター70内は所定の延伸倍率が達成されるように全体として搬送方向MDの上流側よりも下流側が広くなるように形成され、テンター70を出た後は再び略平行に形成される。各無端チェーン72が掛け渡される複数のスプロケット73のうち少なくとも1つのスプロケットは原動スプロケットであって、残りのスプロケットは従動スプロケットであり、原動スプロケットを駆動させることによって、無端チェーン72がテンターレールに案内されながら周回走行するようになっている。無端チェーン72には多数の把持具71が所定ピッチで取り付けられ、当該把持具71は、無端チェーン72を走行させることによって、無端チェーン72とともに移動し、把持したフィルムを少なくとも幅方向に延伸するようになっている。

[0018] 把持具71は、フィルムを幅方向端部で把持して少なくとも幅方向に延伸させることができるものであれば特に制限されず、例えば、いわゆるクリップテンター法で使用されるクリップ、またはいわゆるピンテンター法で使用されるピンであってよい。異物等の品質および搬送時の裂け等の観点から好ましい把持具はクリップである。クリップは、例えば図3（A）および図3（B）に示すように、フレーム751およびフラッパ752を有してなり、フラッパ752の回転移動によって、フィルム端部の把持および開放を達成

する。図3（A）はクリップ750がフィルム端部を開放する状態を示し、図3（B）はクリップ750がフィルム端部を把持する状態を示す。クリップと接触するフィルム端部の幅方向長さL（図3（A）参照）は通常、10mmから100mmである。把持具がピンである場合、当該ピンがフィルム端部を挿通して形成されるピンホールの位置は通常、幅方向においてフィルム端面から10mmから100mmの位置である。

[0019] 各把持具移動手段700において、無端チェーン72が掛け渡される複数のスプロケット73のうち、把持具71の把持開始位置710があるスプロケット73にはクローザー75が取り付けられている。クローザー75は、把持具71を、フィルム端部を把持した状態にする装置であり、例えば把持具71がクリップの場合は、当該クリップに備えられたフラップ752を開放位置（図3（A））から把持位置（図3（B））に変位させる装置である。クローザー75によって、フラップ752（図3参照）によるフィルムの把持が自動的に行われる。

[0020] 把持具71の把持開始位置710があるスプロケット73は、テンター70の入口750よりも搬送方向MDについて上流側に設置される。把持開始位置710からテンターの入口までの距離 L_1 は500mmから5000mm、好ましくは1500mmから5000mmに設定される。このように把持具がフィルム端部を把持してから、テンターに入るまでの距離を上記範囲内とすることにより、テンターから出た把持具を自然冷却する距離を確保出来る。当該スプロケット73がテンターの入口近傍またはテンターの内部に設置されると、把持具を自然冷却することができない。

[0021] 各把持具移動手段700において、無端チェーン72が掛け渡される複数のスプロケット73のうち、把持具71の把持終了位置720があるスプロケット73にはオープナー76が取り付けられている。オープナー76は、把持具71を、フィルム端部を開放した状態にする装置であり、例えば把持具71がクリップの場合は、当該クリップに備えられたフラップ752を把持位置（図3（B））から開放位置（図3（A））に変位させる装置である。

。オープナー 76 によって、フラップによるフィルムの開放が自動的に行われる。

[0022] 把持具 71 の把持終了位置 720 があるスプロケット 73 は、テンター 70 の出口 760 よりも搬送方向 MD について下流側に設置される。テンター出口から把持終了位置 720 までの距離 L_2 は 500 mm から 5000 mm、好ましくは 1500 mm から 5000 mm に設定される。このように把持具がテンターを出てから、フィルム端部を開放までの距離を上記範囲内とすることにより、テンターから出た把持具を冷却する距離を確保出来る。当該スプロケット 73 がテンターの出口近傍またはテンターの内部に設置されると、把持具を自然冷却することができない。

[0023] 把持具 71 が把持終了位置 720 でフィルム端部を開放した後、当該把持具 71 は無端チェーン 72 によってテンターレール上を周回移動して、把持開始位置 710 に到達し、再度、フィルムの端部を把持するようになっている。

[0024] 本発明においては、そのような延伸工程 7 において、フィルムを把持する時のフィルムの幅方向長さ W_1 と、フィルムをテンター内に導入する時のフィルムの幅方向長さ W_2 とが下記関係式；

$$0.97 \leq W_2 / W_1 \leq 1.03 \quad (A)$$

好ましくは、

$$0.98 \leq W_2 / W_1 \leq 1.02 \quad (A')$$

を満たし、かつフィルムを把持する時の把持具の温度 T_1 と、フィルムを把持する時のフィルム端部の温度 T_2 とが下記関係式；

$$0 \leq T_1 - T_2 \leq 100 \quad (B)$$

好ましくは、

$$0 \leq T_1 - T_2 \leq 50 \quad (B')$$

を満たす。 W_2 / W_1 が上記範囲を満たすことは、フィルムが把持されてからテンターに導入されるまでの間においてフィルムに幅方向で印加される張力が十分に小さいことを意味する。 $T_1 - T_2$ が上記範囲を満たすことは、フィ

ルムが把持されるときフィルム端部と把持具との温度差を適度に低減すること意味する。このような張力の適度な低減と温度差の適度な低減によって、フィルム端部において光学値のバラツキおよび異物輝点の発生が十分に防止され、しかも搬送性に優れたフィルムを製造できる。

[0025] W_2/W_1 が0.97未満の場合、把持による張力が十分に付与されていないので、フィルムに幅方向で自重による弛みが発生し、その結果、搬送性が低下する。 W_2/W_1 が1.03を超える場合、把持による張力が強すぎ、把持によるフィルムへの圧縮応力と幅方向の応力により塑性変形が起き、その結果塑性変形部を起点としてフィルム端部において光学値バラツキが大きくなる。 T_1-T_2 が0未満の場合、フィルム中の溶媒が把持具に析出し、フィルムに飛散するので、フィルム端部において異物輝点が発生するか、または／かつ、フィルムに幅方向で自重による弛みが発生するので、搬送性が低下する。 T_1-T_2 が100を超える場合、フィルム中の溶媒がフィルム表面に滲出し、フィルムに飛散するので、フィルム端部において異物輝点が発生するか、または／かつ、フィルムの収縮により端部が折れて破損し、破片が飛散するので、フィルム端部において異物輝点が発生する。

[0026] フィルムを把持する時のフィルムの幅方向長さ W_1 とは、フィルム端部を把持する直前のフィルムの幅方向長さを意味する。詳しくは、図2に示すようにフィルムを挟む両側の把持開始位置710を結んだ直線（図2中、一点鎖線で示す）のところでフィルムの幅方向長さを実際に測定して得られた値を用いている。具体的には、フィルムの連続的製造時において、 W_1 を1分間隔で60回測定したときの平均値を用いる。

[0027] フィルムをテンター内に導入する時のフィルムの幅方向長さ W_2 とは、フィルム端部で把持された後、搬送されてテンター70内に導入される時のフィルムの幅方向長さを意味する。詳しくは、テンター70の入口750を通過する時のフィルムの幅方向長さを実際に測定して得られた値を用いている。具体的には、フィルムの連続的製造時において、 W_2 を1分間隔で60回測定したときの平均値を用いる。

- [0028] W_2/W_1 は把持具71が把持開始位置710からテンター70に至るまでの間において把持具によってフィルムに幅方向で付与される張力を調整することによって制御できる。例えば、張力を増大すると、 W_2-W_1 は増大し、張力を減少すると、 W_2-W_1 は減少する。よって、上記 W_2/W_1 を達成するためには、把持具71が把持開始位置710からテンター70に至るまでの間、把持具71はフィルム端部を把持するだけで、フィルムには幅方向に張力をほとんど付与しないように、テンターレールを略平行に形成する。具体的には、両方の把持具移動手段700間において一对の把持具71はフィルム両端部を略同時に把持するものであり、当該一对の把持具71は、把持開始位置710にあるとき、フィルム両端部を把持するだけで、フィルムには幅方向に張力をほとんど付与するものではない。このため、当該一对の把持具71が、把持開始位置710での間隔距離をテンター70に至るまでの間、略一定に維持できるように、テンターレールは略平行に形成される。
- [0029] W_1 および W_2 は、 W_2/W_1 が上記範囲内である限り特に制限されず、通常はそれぞれ独立して通常、500mmから3000mmであり、好ましくは1000mmから2000mmである。
- [0030] フィルムを把持する時の把持具の温度 T_1 とは、フィルム端部を把持する直前の把持具におけるフィルムとの接触面の温度を意味する。詳しくは、図2に示すように把持開始位置710で把持具71による把持が達成される1秒前の把持具におけるフレーム751（図3参照）のフィルム10との接触面751a（図3（B）参照）の温度を非接触温度計（赤外線サーモグラフィ；アピステ社製）によって実際に測定して得られた値を用いている。具体的には、フィルムの連続的製造時において、 T_1 を5分間隔で12回測定したときの平均値を用いる。
- [0031] T_1 は、 T_1-T_2 が上記関係式を満たす限り特に制限されず、異物輝点のさらなる防止の観点から好ましくは100℃から140℃であり、より好ましくは100℃から120℃である。
- [0032] T_1 は、把持具71が把持終了位置720から、無端チェーン72によって

テンターレール上を周回移動して、把持開始位置 710 に到達するまでの間に把持具 71 を冷却することによって制御できる。把持具 71 は延伸時、フィルム端部を把持してテンター内を移動し、加熱されるので、把持具温度 T_1 は、例えば把持具が以下に示す冷却方法によって冷却されない場合、通常は 140°C を超える。そのため、把持具に対して所定の冷却を行うことによって、 $T_1 - T_2$ が上記関係式を満たすように、 T_1 を制御できる。

[0033] 把持具の冷却方法としては、把持具 71 が把持終了位置 720 から把持開始位置 710 に移動するまでの間で、把持具温度を低減できれば特に制限されない。例えば、把持具 71 の移動速度を低減する方法（C1；速度ダウン法）、把持具 71 に冷却風を吹き付ける方法（C2；風冷法）、テンターレールをチラーにより冷却する方法（C3；水冷法）、テンターレールをペルチェ式クーラーにより冷却する方法（C4；ペルチェ法）、および把持具 71 の移動距離を延長する方法（C5；距離アップ法）が挙げられる。それらの方法から選択される 2 以上の方法を組み合わせて採用してもよい。

[0034] 把持具 71 の移動速度を低減する方法（C1）では、把持具 71 が把持終了位置 720 から把持開始位置 710 に移動するまでの間において、把持具 71 の移動速度を低減することにより、把持具の放熱時間をより長く確保する。これによって、把持具温度が有効に低減される。この場合には、従来より多くの把持具を用いることが好ましい。把持具が把持終了位置 720 から把持開始位置 710 まで移動する環境雰囲気の温度は、所望の把持具温度より低い温度であればよいが、当該環境雰囲気の温度が低いほど、把持具温度を効率よく低減できる。そのような環境雰囲気の温度は通常、 30°C から 110°C であり、好ましくは 30°C から 80°C である。

[0035] 把持具 71 に冷却風を吹き付ける方法（C2）では、把持具 71 が把持終了位置 720 から把持開始位置 710 に移動するまでの間において、把持具 71 に対して直接的に冷却風をブローにより吹き付ける。これによって、把持具温度が有効に低減される。この場合には、冷却風吹き付け室を設け、当該室内を把持具に移動させることが好ましい。冷却風の温度は、所望の把持

具温度より低い温度であればよいが、当該冷却風の温度が低いほど、把持具温度を効率よく低減できる。そのような冷却風の温度は通常、30℃から110℃であり、好ましくは30℃から80℃である。

[0036] テンターレールをチラーにより冷却する方法（C3）では、把持具71が把持終了位置720から把持開始位置710に移動するまでの間において、テンターレールをチラーにより冷却することにより、熱伝導を利用して、把持具71を間接的に冷却する。チラーとは、水の温度を管理しながら、当該水を循環させる方式のことである。これによって、把持具温度が有効に低減される。水の温度は、所望の把持具温度より低い温度であればよいが、当該温度が低いほど、把持具温度を効率よく低減できる。そのような水の温度は通常、30℃から110℃であり、好ましくは30℃から80℃である。

[0037] テンターレールをペルチェ式クーラーにより冷却する方法（C4）では、把持具71が把持終了位置720から把持開始位置710に移動するまでの間において、テンターレールをペルチェ式クーラーにより冷却することにより、熱伝導を利用して、把持具71を間接的に冷却する。ペルチェ式クーラーを用いることで小型に設計できるため、把持具のみを効率的に冷却でき、フィルムなど他の部分に影響を与えない。これによって、把持具温度が有効に低減される。冷却の温度は、所望の把持具温度より低い温度であればよいが、当該温度が低いほど、把持具温度を効率よく低減できる。そのような冷却の温度は通常、30℃から110℃であり、好ましくは30℃から80℃である。

[0038] 把持具71の移動距離を延長する方法（C5）では、把持具71が把持終了位置720から把持開始位置710に移動するまでの走行距離を延長することにより、把持具の放熱時間をより長く確保する。これによって、把持具温度が有効に低減される。この場合には、従来より多くの把持具を用いることが好ましい。把持具が把持終了位置720から把持開始位置710まで移動する環境雰囲気の温度は、前記方法（C1）においてと同様である。

[0039] フィルムを把持する時のフィルム端部の温度 T_2 とは、フィルム端部を把持

する直前のフィルム端部における把持具との接触面の温度を意味する。詳しくは、図2に示すようにフィルムを挟む両側の把持開始位置710を結んだ直線（図2中、1点鎖線で示す）から搬送方向で20mm上流側であって、フィルム端面からの距離が20mmであるポイントの温度を非接触温度計（赤外線サーモグラフィ；アピステ社製）によって実際に測定して得られた値を用いている。具体的には、フィルムの連続的製造時において、 T_2 を5分間隔で12回測定したときの平均値を用いる。

[0040] T_2 は、 $T_1 - T_2$ が上記範囲内である限り特に制限されず、異物輝点のさらなる防止と搬送性のさらなる向上の観点から好ましくは40℃から100℃であり、より好ましくは70℃から100℃である。

[0041] T_2 は、把持開始位置710の搬送方向上流側においてフィルム10の少なくとも端部を加熱することによって制御できる。本延伸工程7の直前において、たとえ第1乾燥工程6を行った場合であっても、フィルム10の端部温度 T_2 は通常、40℃未満である。そのため、把持開始位置710の搬送方向上流側で所定の加熱を行うことによって、 $T_1 - T_2$ が上記関係式を満たすように、 T_2 を制御できる。

[0042] フィルムの加熱は把持開始位置710の搬送方向上流側で行われればよい。フィルムの加熱は、具体的には、例えば剥離工程と延伸工程7（図1参照）との間で第1乾燥工程6を行う場合は当該第1乾燥工程6と延伸工程7（図1参照）との間で行われてよいし、第1乾燥工程6と延伸工程7（図1参照）との間で搬送方向（MD）の延伸を行う場合は、搬送方向（MD）の延伸工程（不図示）と本延伸工程7との間で行われてよい。

[0043] 加熱は少なくともフィルム端部に対して行われればよく、例えば、フィルム端部のみに対して加熱してもよいし、フィルム全体に対して加熱してもよい。溶液を含むフィルムに対して幅方向で膜厚を中央と端部とで調整した場合のフィルム搬送の観点から好ましくはフィルム端部のみに対して加熱する。

[0044] フィルムの加熱方法としては、フィルムの端部温度を増大できれば特に制

限されない。例えば、個室の室内温度を上げる方法（H 1；室温上昇法）、搬送ロールを加熱する方法（H 2；ロール加熱法）、フィルムに加熱風を吹き付ける方法（H 3；温風法）、およびフィルムに赤外線を照射する方法（H 4；赤外線法）が挙げられる。それらの方法から選択される２以上の方法を組み合わせて採用してもよい。

[0045] 個室の室内温度を上げる方法（H 1）では、把持開始位置 7 1 0 の搬送方向上流側で、個室を設け、当該室内温度を空調等により上げ、そのような室内をフィルムに通過させる。これによって、フィルムが全体として温度上昇し、結果としてフィルムの端部温度が有効に上昇する。室内温度は、所望のフィルム端部温度より高い温度であればよいが、当該室内温度が高いほど、フィルムの端部温度を効率よく上昇させ得る。そのような室内温度は通常、4 0℃から 1 0 0℃であり、好ましくは 7 0℃から 1 0 0℃である。

[0046] 搬送ロールを加熱する方法（H 2）では、把持開始位置 7 1 0 の搬送方向上流側にある搬送ロールのうち、少なくとも把持開始位置 7 1 0 に最も近い搬送ロールとして、表面温度が調整可能な温調ロールを用い、当該温調ロールを加熱することによって、少なくともフィルム端部の温度が有効に上昇する。温調ロールの表面温度は、所望のフィルム端部温度より高い温度であればよいが、当該表面温度が高いほど、フィルムの端部温度を効率よく上昇させ得る。そのような表面温度は通常、4 0℃から 1 0 0℃であり、好ましくは 7 0℃から 1 0 0℃である。

[0047] フィルムに加熱風を吹き付ける方法（H 3）では、把持開始位置 7 1 0 の搬送方向上流側において、フィルム 1 0 の少なくとも端部に対して直接的に加熱風をブローにより吹き付ける。これによって、フィルムの端部温度が有効に上昇する。この場合には、加熱風吹き付け室を設け、当該室内をフィルムに通過させることが好ましい。加熱風の温度は、所望のフィルムの端部温度より高い温度であればよいが、当該加熱風の温度が高いほど、フィルムの端部温度を効率よく上昇させ得る。そのような加熱風の温度は通常、4 0℃から 1 0 0℃であり、好ましくは 7 0℃から 1 0 0℃である。

- [0048] フィルムに赤外線を照射する方法（H4）では、把持開始位置710の搬送方向上流側において、フィルム10の少なくとも端部に対して直接的に赤外線を照射する。これによって、フィルムの端部温度が有効に上昇する。照射出力が高いほど、フィルムの端部温度を効率よく上昇させ得る。
- [0049] テンター70内において延伸はいかなる方法で行われてよい。例えば、図2に示すように、フィルム10をテンター70内で搬送しながら、予熱ゾーン701においてフィルムを加熱し、延伸ゾーン702においてフィルムを加熱しながら延伸し、緩和ゾーン703においてフィルムの延伸状態を固定する。
- [0050] 詳しくは、予熱ゾーン701、延伸ゾーン702および緩和ゾーン703は、それぞれ独立した部屋であって、フィルムの搬送路で連通している。
- [0051] 予熱ゾーン701では内部温度は通常、100℃から150℃に維持され、当該ゾーンを通過することによってフィルムが当該温度に加熱される。
- [0052] 延伸ゾーン702では内部温度は通常、120℃から200℃に維持され、把持具71によってフィルムを少なくとも幅方向に延伸する。このとき、幅方向の延伸と同時に、搬送方向の延伸を行ってもよい。搬送方向の延伸方法としては、例えば、上流側と下流側とで搬送用駆動ロール（図示せず）の周速を異ならせる方法を使用できる。
- [0053] 延伸ゾーン702における幅方向の延伸倍率は特に制限されず、通常は3%以上であり、好ましくは5%から200%である。本明細書中、延伸倍率とは延伸によって延びた長さの元の長さに対する割合である。搬送方向の延伸倍率は特に制限されず、例えば、40%以下、特に5%から40%が好適である。
- [0054] 緩和ゾーン703では通常、幅方向の張力を維持しながら、内部温度を延伸ゾーン702の温度よりも10℃から100℃だけ低い温度に維持して、フィルムの延伸状態を固定する。
- [0055] 延伸工程7（図1参照）を行った後は、第2乾燥工程8（図1参照）および巻き取り工程9（図1参照）を順次、実施してもよいし、または第2乾燥

工程 8（図 1 参照）を実施することなく、巻き取り工程 9（図 1 参照）を実施してもよい。

[0056] 延伸工程 7 に供されるフィルム 10 は通常、残留溶媒量が 1 質量%から 100 質量%、好ましくは 1 質量%から 30 質量%のものである。そのような残留溶媒量は好ましくは第 1 乾燥工程 6（図 1 参照）において達成される。

[0057] 延伸工程 7 に供されるフィルム 10 の残留溶媒量を、前記式 1) により算出するときの M は、延伸工程で把持される直前のフィルムの質量である。

（第 2 乾燥工程）

第 2 乾燥工程 8 は、フィルムを加熱し、溶媒をさらに蒸発させる乾燥工程である。乾燥手段は特に制限されず、第 1 乾燥工程と同様の乾燥手段を用いることができる。簡便さの観点からは、例えば千鳥状に配置したロール 81 でフィルムを搬送しながら、熱風等で乾燥を行うことが好ましい。乾燥温度は 40℃から 150℃の範囲で 3 から 5 段階の温度に分けて、乾燥温度を徐々に高くしていくことが好ましい。

[0058] 第 2 乾燥工程では、残留溶媒量が 1 質量%から 50 質量%、特に 1 質量%から 5 質量%になるまで、乾燥することが好ましい。

[0059] 第 2 乾燥工程において達成された残留溶媒量を、前記式 1) により算出するときの M は第 2 乾燥工程直後のフィルムの質量である。

（巻き取り工程）

巻き取り工程 9 は得られたフィルムを巻き取って室温まで冷却する工程である。巻き取り機 91 は、一般的に使用されているものでよく、例えば、定テンション法、定トルク法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法などの巻き取り方法で巻き取ることができる。

[0060] フィルムの厚さは特に制限されないが、光学フィルムとして使用する場合には、通常、20 μm から 200 μm が好適である。特に LCD 等を使用される偏光板の薄肉化、軽量化が要望から、本発明では 20 μm から 90 μm であることが好ましく、より好ましくは 30 μm から 85 μm である

。

[0061] 上述した流延工程から巻き取り工程までの各工程は、空気雰囲気下で行われてもよいし、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われてもよい。また、各工程、特に乾燥工程や延伸工程は、雰囲気における溶媒の爆発限界濃度を考慮して実施する。

(ドープ)

ドープに含まれる高分子材料は特に制限されず、フィルム分野で公知の高分子材料が使用可能である。例えば、セルロースエステル等が使用可能である。特に光学フィルムを製造する場合においては、セルロースエステルが好ましく使用される。以下、セルロースエステルを用いて光学フィルムを製造する場合について詳しく説明するが、当該説明を準用することによって、セルロースエステル以外の高分子材料を用いてフィルムを製造できる。

[0062] セルロースエステルは光学フィルム分野で従来より使用されているセルロースエステルであれば特に制限されず、例えば、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、またはセルロースアセテートプロピオネートブチレートなどが使用可能である。セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネートが好ましい。2種類以上のセルロースエステルを組み合わせ用いてもよい。

[0063] セルロースエステルは、セルロース原料をアシル化することによって得ることができる。例えば、アシル化剤が酸無水物（無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸）である場合には、酢酸のような有機酸やメチレンクロライド等の有機溶媒を用い、硫酸のようなプロトン性触媒を用いて合成する。また例えば、アシル化剤が酸クロライド（ CH_3COCl 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ ）の場合には、触媒としてアミンのような塩基性化合物を用いて反応が行われる。具体的には特開平10-45804号公報に記載の方法で合成することが出来る。アシル基をセルロース分子の水酸基に反応させる。セルロース分子はグルコースユニットが多数連結したものからなっており、

グルコースユニットに3個の水酸基がある。この3個の水酸基にアシル基が誘導された数を置換度という。例えば、セルローストリアセテートはグルコースユニットの3個の水酸基全てにアセチル基が結合している。アシル基の置換度はASTM-D817-96に準じて測定することができる。

[0064] セルロース原料としては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ（針葉樹パルプ、広葉樹パルプ）、ケナフなどを挙げることが出来る。またそれらのセルロース原料はそれぞれ任意の割合で混合使用することが出来る。

[0065] セルロースエステルの数平均分子量 M_n は通常、50000から200000であり、 M_w は通常、150000から400000である。

[0066] 分子量分布の測定としては、高速液体クロマトグラフィーを用いることができ、これを用いて数平均分子量を算出することができる。

[0067] 測定条件の一例を以下に示す。

[0068] 溶媒：メチレンクロライドカラム：Shodex K806, K805, K803G（昭和電工（株）製を3本接続して使用した。）

カラム温度：25℃試料濃度：0.1質量%検出器：RI Model 504（GLサイエンス社製）

ポンプ：L6000（日立製作所（株）製）

流量：1.0ml/min校正曲線：標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン（東ソー（株）製） $M_w=1000000\sim500$ 迄の13サンプルによる校正曲線を使用する。13サンプルは、ほぼ等間隔に得ることが好ましい。

[0069] セルロースエステルの濃度は10質量%から30質量%が好ましく、15質量%から25質量%がより好ましい。セルロースエステル濃度はドープ全体に対する割合である。

[0070] ドープ中には、可塑剤、紫外線吸収剤、マット剤、酸化防止剤などの添加剤を含有させてもよい。

[0071] 可塑剤としては、特に限定しないが、例えば、リン酸エステル化合物、フ

タル酸エステル化合物、グリコール酸化合物等が使用可能である。リン酸エステル化合物の具体例としては、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等が挙げられる。フタル酸エステル化合物の具体例としては、例えば、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート等が挙げられる。グリコール酸エステル化合物の具体例としては、例えば、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等が挙げられる。可塑剤は必要に応じて、2種類以上を併用して用いてもよい。

[0072] リン酸エステル化合物の使用比率はセルロースエステルに対して50質量%以下とすることが、セルロースエステルフィルムの加水分解を引き起こしにくく、耐久性に優れるため好ましい。リン酸エステル化合物の比率は少ない方がさらに好ましく、特に、フタル酸エステル化合物やグリコール酸エステル化合物だけを使用することが好ましい。可塑剤のセルロースエステルに対する添加量としては、0.5質量%から30質量%が好ましく、特に21.5質量%が好ましい。

[0073] 紫外線吸収剤としては、液晶の劣化防止の観点より、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の点より波長400nm以上の可視光の吸収が可及的に少ないものが好ましく用いられる。特に、波長370nmでの透過率が10%以下であることが必要となり、好ましくは5%以下、より好ましくは2%以下である。本発明において、使用し得る紫外線吸収剤としては、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等を挙げることができるが、着色の少ないベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。ベンゾトリア

ゾール系の市販の紫外線吸収剤として、例えば、BASFジャパン社製のチヌビン109、チヌビン171、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328等を好ましく用いることができるが、これらには限定されない。紫外線吸収剤は、2種以上用いてもよい。

[0074] 紫外線吸収剤のドーブへの添加方法は、アルコールやメチレンクロライド、酢酸メチル、ジオキソランなどの有機溶媒に紫外線吸収剤を溶解してから添加するか、または直接ドーブ組成中に添加してもよい。無機粉体のように有機溶剤に溶解しないものは、有機溶剤とセルロースエステル中にディゾルバーやサンドミルを使用し、分散してからドーブに添加する。本発明において、紫外線吸収剤の使用量はセルロースエステルに対し0.5質量%から20質量%の範囲で添加することができ、0.6質量%から5.0質量%が好ましく、特に好ましくは0.6質量%から2.0質量%である。

[0075] マット剤としては、例えば、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機微粒子や架橋高分子微粒子を含有させることが好ましい。中でも、二酸化ケイ素がフィルムのヘイズ（失透性）を小さくできるので好ましい。微粒子の2次粒子としては、平均粒径で0.01 μm から1.0 μm であることが好ましい。マット剤の含有量はセルロースエステルに対して0.005質量%から0.5質量%が好ましい。二酸化ケイ素のような微粒子では、有機物により表面処理されている場合が多いが、このようなものはフィルムのヘイズを低下できるため好ましい。表面処理で好ましい有機物としては、例えば、ハロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン、シロキサン等が挙げられる。マット剤の平均粒径としては、大きい方がマット効果は大きく、逆に平均粒径の小さい方は透明性に優れるため、好ましい微粒子の一次粒子の平均粒径として5 nmから50 nmで、より好ましくは7 nmから20 nmである。これらの微粒子は、セルロースエステルフィルム中では、通常、凝集体として存在しセルロースエステルフィルム表

面に0.01 μm から1.0 μm の凹凸を形成させることが好ましい。二酸化ケイ素の微粒子としては、例えば、日本アエロジル（株）製のAEROSIL 200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX50、TT600等を挙げることができ、好ましくはAEROSIL 200V、R972、R972V、R974、R202、R812である。これらのマツト剤は2種以上併用してもよい。2種以上併用する場合、任意の割合で混合して使用することができる。この場合、平均粒径や材質の異なるマツト剤、例えば、AEROSIL 200Vと同R972Vとを質量比で0.1 : 99.9から99.9 : 0.1の範囲で使用できる。

（ドープの調製方法）

溶解釜中でセルロースエステルに対する良溶媒を主とする有機溶媒を攪拌しながら、フレーク状のセルロースエステルを添加、溶解してドープを形成する。溶解方法としては、例えば、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下の温度で行う方法、主溶媒の沸点以上の温度で加圧しながら行う方法、特開平9-95544号公報、同9-95557号公報または同9-95538号公報に記載の如き冷却溶解法で行う方法、特開平11-21379号公報に記載の如き高圧で行う方法等種々の溶解方法を挙げることができる。溶解したセルロースエステル溶液、いわゆるドープは、次いで濾材による濾過を施した後、脱泡してポンプにより次工程に送液される。

[0076] 本発明で用いることのできる良溶媒としては、セルロースエステルに対して良好な溶解性を有する有機溶媒であり、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、ギ酸エチル、アセトン、シクロヘキサノン、アセト酢酸メチル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチルー1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチルー2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ブ

ロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、塩化メチレン、ブロモプロパン等を挙げることができ、特に、酢酸メチル、アセトン、塩化メチレンを好ましく用いることができる。近年の環境問題等から非塩素系の有機溶媒を用いることがより好ましい。

[0077] 本発明に係るドープに使用する有機溶媒は、セルロースエステル良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが生産効率の点で好ましく、良溶剤と貧溶剤の混合比率の好ましい範囲は、良溶剤が70質量%から98質量%であり、貧溶剤が2質量%から30質量%である。本発明に用いられる良溶剤、貧溶剤とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶剤、単独では溶解しないものを貧溶剤と定義している。本発明に係るドープに使用する貧溶剤としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、シクロヘキサン、アセトン、シクロヘキサノン等を好ましく使用し得る。

[0078] 前述のように、添加剤を使用する場合には、通常の添加方法で行うことができ、ドープ中に添加剤を直接添加してもよいし、予め添加剤を有機溶媒に溶解／分散してからドープ中に注ぎ入れてもよい。

[0079] 前記のような種々の添加剤の溶液または分散液をセルロースエステルドープに添加する際、それぞれの移送系列より移送され、移送管が合流したところで各添加要素をドープ液とし合液させ、その直後に管内混合器で十分に混合する方法も好ましい。例えば、スタチックミキサーSWJ（東レ静止型管内混合器 Hi-Mixer 東レエンジニアリング製）のようなインラインミキサーを使用するのが好ましい。

[0080] 本発明においてフィルムは光学フィルムとして使用されることが好ましい。特にセルロースエステルフィルムは、液晶表示用部材に好ましく用いることができる。本発明でいう液晶表示用部材とは、液晶画像表示装置に使用される部材のことで、例えば、偏光板、偏光板用保護フィルム、位相差板、反

射板、光学補償フィルム、視野角向上フィルム、防眩フィルム、無反射フィルム、帯電防止フィルム等があげられる。上記記載の中でも、偏光板または偏光板用保護フィルム用に好ましく用いられる。

実施例

[0081] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0082] <実施例 1>

(ドーブの調製)

セルローストリアセテート 100 質量部

(アセチル置換度 2.88、数平均分子量 15 万)

トリフェニルホスフェート 10 質量部

エチルフタリルエチルグリコレート 2 質量部

チヌビン 326 (BASF ジャパン社製) 1 質量部

AEROSIL 200V (日本アエロジル社製) 0.1 質量部

メチレンクロライド 660 質量部

エタノール 40 質量部

上記の材料を、順次密閉容器中に投入し、釜内温度を 20℃ から 80℃ まで昇温した後、温度を 80℃ に保ったままで 3 時間攪拌を行って、セルローストリアセテートを完全に溶解した。その後、攪拌を停止し、液温を 40℃ まで下げた後、直ちに連結した配管を経て、濾過工程に送液し、絶対濾過精度 0.005 mm の濾紙を用い、濾過流量 300 L/m²・時、濾圧 1.0 × 10⁶ Pa で濾過を行いドーブを調製した。

(セルロースエステルフィルムの製造)

上記のように調製したドーブを溶液流延法にて製膜を行い、搬送速度 50 m/分でセルロースエステルフィルムを製造した。

[0083] 詳しくは図 1 に記載の製造装置において、ドーブを、温水を循環して 30℃ に保温した流延ダイ 2 を通して、ステンレス鋼製エンドレスベルトよりなる支持体 1 の上に流延した (流延工程)。流延時のドーブ粘度は 5 Pa・s

であった。次いで、フィルム側の乾燥機 4 からは 40°C の風を $10\text{ m}/\text{秒}$ の風速で斜めにあて、支持体 1 側の乾燥機 3 からは 45°C の風を $10\text{ m}/\text{秒}$ で垂直にあて、ドープ膜を乾燥した（溶媒蒸発工程）。ドープ膜を乾燥して得られたフィルムを剥離ロール 5 にて剥離した（剥離工程）。剥離工程直前におけるフィルム中の残留溶媒量は 100 質量%であった。剥離されたフィルムを乾燥工程 6 に導入し、ロール 6 1 を千鳥状に配置した装置を用い、 45°C で乾燥した（第 1 乾燥工程）。第 1 乾燥工程直後のフィルム中の残留溶媒量は 30 質量%であった。尚、残留溶媒量は、前記式 1）に従って算出した値を示す。

[0084] 次いで、図 2 に示す方法により、フィルム 10 の幅方向両端部をクリップ 7 1 により把持した後、把持されたフィルムをテンター 7 0 内に導入し、搬送しながら幅方向に延伸した（延伸工程 7）。このとき、クリップ 7 1 が取り付けられたテンターチェーン 7 2 を案内するテンターレールは、フィルムの幅方向長さ W_2 および W_1 が表 1 に示す値になるように形成されていた。クリップ 7 1 が把持終了位置 7 2 0 から把持開始位置 7 1 0 に移動するまでの間において、前記速度ダウン法（C 1）により、クリップを冷却して、クリップ温度 T_1 が表 1 に示す温度になるように制御した。把持開始位置 7 1 0 の搬送方向上流側において、前記室温上昇法（H 1）により、フィルムを加熱して、フィルムの端部温度 T_2 が表 1 に示す温度になるように制御した。把持開始位置 7 1 0 からテンターの入口までの距離（ L_1 ）は 1500 mm であった。テンター出口 7 6 0 から把持終了位置 7 2 0 までの距離（ L_2 ）は 1500 mm であった。テンター 7 0 内において、予熱ゾーン 7 0 1 では内部温度は 150°C に維持され、延伸ゾーン 7 0 2 では内部温度を 150°C に維持しながら、幅方向に 10% の延伸を行い、緩和ゾーン 7 0 3 では幅方向の張力を維持しながら、内部温度を 100°C に維持した。

[0085] その後、フィルムを乾燥工程 8 に導入し、ロール 8 1 を千鳥状に配置した装置を用い、 50°C で乾燥した（第 2 乾燥工程）。第 2 乾燥工程直後のフィルム中の残留溶媒量は 2 質量%であった。乾燥されたフィルムを巻き取りエ

程 9 で巻取り機 9 1 で巻き取り、最終的に 20°C に冷却して、厚さ $80\text{ }\mu\text{m}$ のセルロースエステルフィルムを得た。尚、残留溶媒量は、前記式 1) に従って算出した値を示す。

[0086] <実施例 2 から 8 / 比較例 1 から 1 1 >

延伸工程 7 において、テンターレールを、フィルムの幅方向長さ W_2 および W_1 が表 1 に示す値になるように、形成したこと、把持終了位置 7 2 0 と把持開始位置 7 1 0 との間におけるクリップの冷却方法として表 1 に記載の方法を採用してクリップ温度 T_1 が表 1 に示す温度になるように制御したこと、把持開始位置 7 1 0 の搬送方向上流側におけるフィルムの加熱方法として表 1 に記載の方法を採用してフィルムの端部温度 T_2 が表 1 に示す温度になるように制御したこと以外、実施例 1 と同様の方法によりセルロースエステルフィルムを得た。

[0087]

[表1]

	W_1 (mm)	W_2 (mm)	W_2/W_1	T_1 (°C)	T_2 (°C)	$T_1 - T_2$	光学値	搬送性	品質	温度調整	
										クリップ冷却方法	フィルム加熱方法
実施例1	1100	1122	1.02	140	50	90	△	○	○	(C1)速度ダウン法	(H1)室温上昇法
実施例2	1100	1122	1.02	135	95	40	△	△	◎	(C1)速度ダウン法	(H1)室温上昇法
実施例3	1100	1122	1.02	105	45	60	△	◎	△	(C2)風冷法	(H2)ロール加熱法
実施例4	1100	1122	1.02	105	95	10	△	○	○	(C2)風冷法	(H2)ロール加熱法
実施例5	1900	1862	0.98	135	45	90	○	○	○	(C3)水冷法	(H3)温風法
実施例6	1900	1862	0.98	135	95	40	○	△	◎	(C3)水冷法	(H3)温風法
実施例7	1900	1862	0.98	105	45	60	○	◎	△	(C4)ベルチエ法	(H4)赤外線法
実施例8	1900	1862	0.98	105	95	10	○	○	○	(C4)ベルチエ法	(H4)赤外線法
比較例1	1100	1144	1.04	150	30	120	x	△	x	— ⁽¹⁾	— ⁽¹⁾
比較例2	1100	1144	1.04	145	35	110	x x	x	x	(C1)速度ダウン法	(H1)室温上昇法
比較例3	1100	1144	1.04	145	105	40	x	x x	△	(C1)速度ダウン法	(H1)室温上昇法
比較例4	1100	1144	1.04	95	35	60	x	△	x x	(C2)風冷法	(H2)ロール加熱
比較例5	1100	1144	1.04	95	105	-10	x x	x	x	(C2)風冷法	(H2)ロール加熱
比較例6	1900	1824	0.96	145	35	110	x	x	x	(C3)水冷法	(H3)温風法
比較例7	1900	1824	0.96	145	105	40	△	x x	△	(C3)水冷法	(H3)温風法
比較例8	1900	1824	0.96	95	35	60	△	x	x x	(C4)ベルチエ法	(H4)赤外線法
比較例9	1900	1824	0.96	95	105	-10	x	x	x	(C4)ベルチエ法	(H4)赤外線法
比較例10	1100	1122	1.02	145	35	110	△	x	x	(C1)速度ダウン法	(H1)室温上昇法
比較例11	1100	1122	1.02	95	105	-10	△	x	x	(H2)ロール加熱	(C2)風冷法

(1)温度調整は行わなかった。

[0088] <評価>

(光学値)

得られたフィルムにおけるレタデーションR_o値及び遅相軸の角度θを測

定し、評価した。それらの評価結果のうち悪い方の結果を光学値の評価結果として示した。

[0089] 測定方法

フィルムの幅方向端部から測定用サンプルを切り出し、任意の100点の測定ポイントにおいて下記の方法で面内方向のレタレーションR_o値及び遅相軸の角度 θ を求めた。

[0090] 自動複屈折率計KOBRA-21ADH（王子計測機器社製）を用いて23℃、55%RHの雰囲気下で590nmの波長にて3次元屈折率測定を行い、遅相軸の縦方向とのなす角度および遅相軸方向の屈折率 n_x 、進相軸方向の屈折率 n_y 、厚み方向の屈折率 n_z を求めた。面内方向のレタレーション（R_o値）を下記式から算出した。なお、屈折率の演算に必要な平均屈折率の値は、アッペ屈折率計を用いてフィルムサンプルの縦、横方向それぞれの屈折率を測定し、その平均値を用いた。

[0091]
$$R_o = (n_x - n_y) \times d$$

（式中dはフィルムの厚み（nm）である。）

○； $R_{o\max} - R_{o\min} \leq 1.0 \text{ nm}$

△； $1.0 \text{ nm} < R_{o\max} - R_{o\min} \leq 2.0 \text{ nm}$

×； $2.0 \text{ nm} < R_{o\max} - R_{o\min} \leq 4.0 \text{ nm}$

××； $4.0 \text{ nm} < R_{o\max} - R_{o\min}$

（R_o_{max}は求められたR_oのうちの最大値である。R_o_{min}は求められたR_oのうちの最小値である。）

○； $\theta_{\max} - \theta_{\min} \leq 0.2^\circ$

△； $0.2^\circ < \theta_{\max} - \theta_{\min} \leq 0.3^\circ$

×； $0.3^\circ < \theta_{\max} - \theta_{\min} \leq 0.4^\circ$

××； $0.4^\circ < \theta_{\max} - \theta_{\min}$

（ $\theta_{\max}$ は求められた θ のうちの最大値である。 $\theta_{\min}$ は求められた θ のうちの最小値である。）

（搬送性）

カメラを設置して、テンター入口におけるフィルムの蛇行状態を1時間観察し、蛇行幅の最大値を求めた。

◎；蛇行幅最大値 $\leq 1\text{ mm}$

○； $1\text{ mm} < \text{蛇行幅最大値} \leq 2\text{ mm}$

△； $2\text{ mm} < \text{蛇行幅最大値} \leq 3\text{ mm}$

×； $3\text{ mm} < \text{蛇行幅最大値} \leq 4\text{ mm}$

×× $4\text{ mm} < \text{蛇行幅最大値}$

(品質(異物輝点数))

得られたフィルムの幅方向端部からサンプルを切り出し、当該サンプルにおける異物輝点の個数を測定した。

[0092] 測定方法

直交状態(クロスニコル)で配置した2枚の偏光板の間に、サンプルを置き、一方の偏光板の外側から光を当てて、他方の偏光板の外側を透過型顕微鏡にて50倍の倍率で観察し、 25 cm^2 の面積で光って見える異物輝点の数をカウントし 1 cm^2 あたりに換算した。上記観察を、1サンプル当り10箇所測定し、その平均値とした。

◎；異物数 ≤ 0.15 個

○； $0.15\text{ 個} < \text{異物数} \leq 0.20\text{ 個}$

△； $0.20\text{ 個} < \text{異物数} \leq 0.25\text{ 個}$

×； $0.25\text{ 個} < \text{異物数} \leq 0.35\text{ 個}$

××； $0.35\text{ 個} < \text{異物数}$

符号の説明

- [0093]
- 1 支持体
 - 2 ダイ
 - 3、4 乾燥機
 - 5 剥離ロール
 - 6 第1乾燥工程
 - 7 延伸工程

- 8 第2乾燥工程
- 9 巻き取り工程
- 10 フィルム
- 70 テンター
- 71 把持具
- 72 テンターチェーン
- 73 スプロケット
- 75 クローザー
- 76 オープナー
- 700 把持具移動手段
- 710 把持開始位置
- 720 把持終了位置
- 750 テンター入口
- 751 フレーム
- 752 フラッパ
- 760 テンター出口

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも高分子材料を溶媒に溶解してなる溶液を支持体上に流延する流延工程と、流延された溶液から支持体上で溶媒を蒸発させてフィルムを形成する溶媒蒸発工程と、前記フィルムを支持体から剥離する剥離工程と、前記フィルムの幅方向両端部を把持具により把持した後、把持された前記フィルムをテンター内に導入し、搬送しながら少なくとも幅方向に延伸する延伸工程とを有するフィルムの製造方法であって、

前記フィルムを把持する時の前記フィルムの幅方向長さ W_1 と、前記フィルムをテンター内に導入する時のフィルムの幅方向長さ W_2 とが下記関係式（A）；

$$0.97 \leq W_2 / W_1 \leq 1.03 \quad (A)$$

を満たし、

前記フィルムを把持する時の把持具の温度 T_1 と、前記フィルムを把持する時の前記フィルム端部の温度 T_2 とが下記関係式（B）；

$$0 \leq T_1 - T_2 \leq 100 \quad (B)$$

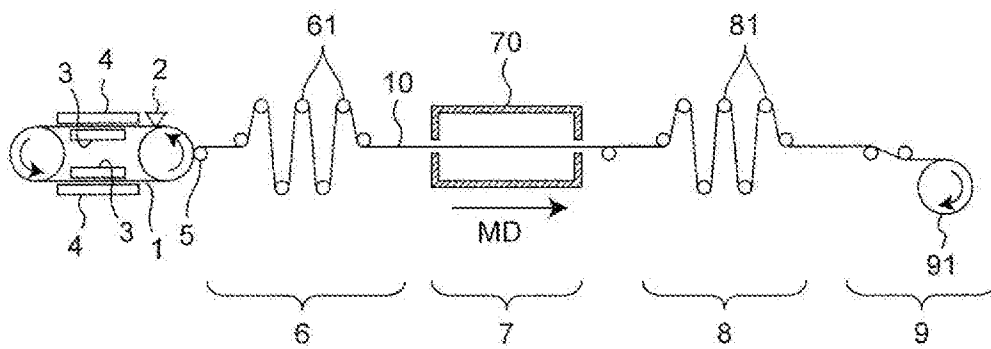
を満たすことを特徴とするフィルムの製造方法。

[請求項2] 前記 W_1 および前記 W_2 がそれぞれ独立して1000mmから2000mmである請求項1に記載のフィルムの製造方法。

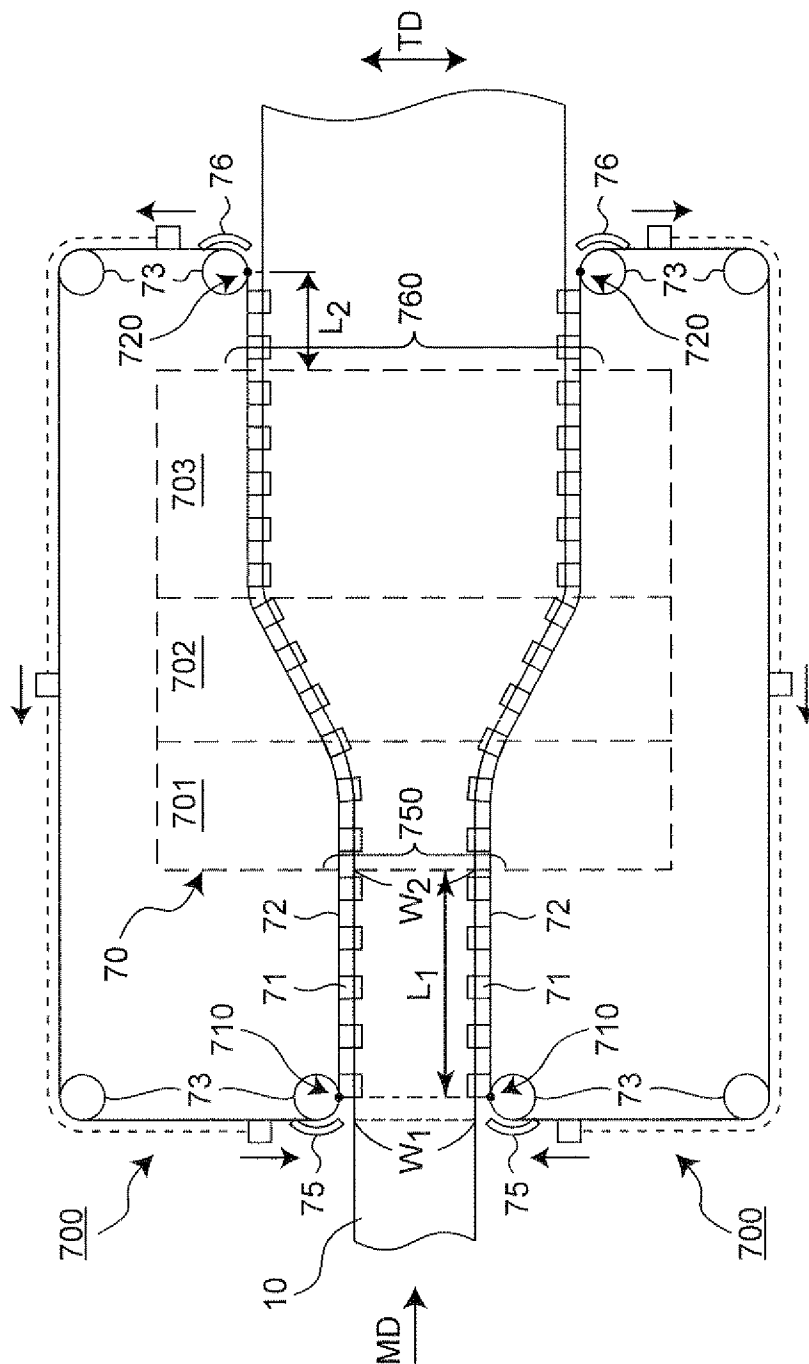
[請求項3] 前記 T_1 が100℃から140℃であり、前記 T_2 が40℃から100℃である請求項1または2に記載のフィルムの製造方法。

[請求項4] 前記高分子材料がセルロースエステルである請求項1から3のいずれか1項に記載のフィルムの製造方法。

[図1]

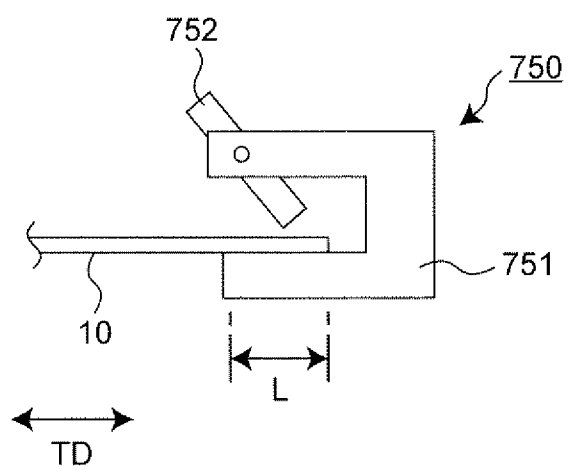


[図2]

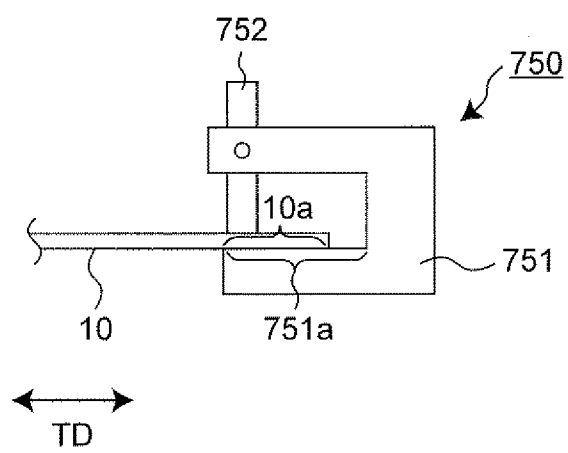


[図3]

(A)



(B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/061398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C55/08(2006.01)i, B29K1/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n

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)

B29C41/00-41/52, B29C55/00-55/30, B29C61/00-61/10, C08J5/18, B29K1/00, B29L7/00

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2004-136613 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 13 May 2004 (13.05.2004), claims 1, 5; paragraphs [0054] to [0056], [0074] to [0076], [0080]; fig. 1 (Family: none)	1, 3, 4 2
Y A	JP 2002-363342 A (Konica Corp.), 18 December 2002 (18.12.2002), paragraphs [0117], [0118] (Family: none)	2 1, 3, 4
A	JP 11-077719 A (Konica Corp.), 23 March 1999 (23.03.1999), claims; fig. 7, 8 (Family: none)	1-4

☒ 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
22 July, 2011 (22.07.11)

Date of mailing of the international search report
02 August, 2011 (02.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/061398

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-096619 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 April 1993 (20.04.1993), claims; fig. 1, 4, 6 (Family: none)	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/061398

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to the inventions in claims 1-4 is relevant to method for production of film set forth in claim 1.
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/061398

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

However, the search revealed that the above-said technical feature cannot be deemed to be a special technical feature, since said technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1 (JP 2004-136613 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 13 May 2004 (13.05.2004), [claim 1], [claim 5], [0054]-[0056], [0074]-[0076], [0080], [fig. 1]).

Furthermore, there is no other same or corresponding special technical feature among the inventions in claims 1-4.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29C55/08(2006.01)i, B29K1/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n

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. B29C41/00-41/52, B29C55/00-55/30, B29C61/00-61/10, C08J5/18, B29K1/00, B29L7/00

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	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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 2004-136613 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2004.05.13, 【請求項1】，【請求項5】，【0054】－【0056】，【0074】 －【0076】，【0080】，【図1】（ファミリーなし）	1, 3, 4 2
Y A	JP 2002-363342 A（コニカ株式会社）2002.12.18, 【0117】，【0118】 （ファミリーなし）	2 1, 3, 4
A	JP 11-077719 A（コニカ株式会社）1999.03.23, 【特許請求の範囲】， 【図7】，【図8】（ファミリーなし）	1-4

☒ 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 2 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 8 . 2 0 1 1

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）

深谷 陽子

4 F

4 5 1 6

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

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
A	JP 05-096619 A (三菱重工業株式会社) 1993. 04. 20, 【特許請求の 範囲】 , 【図 1】 , 【図 4】 , 【図 6】 (ファミリーなし)	1-4

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1-4に係る発明の共通の技術的特徴は、請求項1に記載のフィルムの製造方法である。

しかしながら、調査の結果、上記技術的特徴は文献1（JP 2004-136613 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）2004.05.13，【請求項1】，【請求項5】，【0054】-【0056】，【0074】-【0076】，【0080】，【図1】）の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、請求項1-4に係る発明には、ほかに同一の又は対応する技術的特徴は存在しない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。