

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D 5/24

H01J 29/88

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97111254.1

[45] 授权公告日 2002 年 5 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1084774C

[22] 申请日 1997. 4. 29

[21] 申请号 97111254.1

[30] 优先权

[32] 1996. 4. 30 [33] IT [31] MI96A000846

[73] 专利权人 录象色彩股份公司

地址 意大利阿纳尼

[72] 发明人 P·辛基纳 G·马格诺恩

G·曼西奥科

[56] 参考文献

DE3203291C 1983. 4. 14 C03C17/38

GB2161320A 1986. 1. 8 H01J29/88

WO96/05605A1 1996. 2. 22 H01J29/88

审查员 李 旭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠

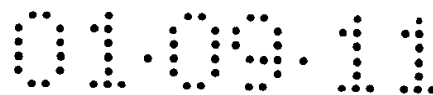
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 防眩光抗静电涂层及方法

[57] 摘要

本发明提供一种施于反射-透射表面(39)的防眩光、抗静电涂层(37),包含噻吩基导电聚合物和含硅材料。还公开了一种施于反射-透射表面(39)用于减少眩光及提供抗静电特性的组合物,以及在CRT(21)的荧光屏面板(27)外表面上施加涂层(37)的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 施于反射-透射表面(39)用于减少眩光及提供抗静电特性的组合物, 其特征在于包含:

- 5 5~25wt%的噻吩基导电聚合物,
 0.5~3.3wt%的含硅材料,
 余量是选自醇和去离子水的溶剂。

2. 根据权利要求1的组合物, 其特征在于所述噻吩基导电聚合物是聚乙烯二氧噻吩, 所述含硅材料选自锂稳定的硅溶胶和四乙氧基硅烷。
10

3. 在CRT(21)的荧光屏面板(27)外表面(39)上形成防眩光防静电涂层(37)的方法, 其特征在于包括以下步骤:

使所述荧光屏面板(27)加热至第一温度;

15 把溶液施于所述加热的荧光屏面板(27)的所述外表面(39), 所述溶液包含5~25wt%的聚乙烯二氧噻吩、0.5~3wt%的选自锂稳定的硅溶胶和四乙氧基硅烷之中的含硅材料、和选自异丙醇和去离子水之中的溶剂;

通过在空气中使所述涂层(37)加热至第二温度使其固化;

在加热至第三温度的去离子水中清洗所述涂层(37); 和

20 在空气中使所述涂层(37)干燥。

4. 根据权利要求3的方法, 其特征在于所述第一温度在30~80℃的范围内, 所述第二温度在70~80℃的范围内, 所述第三温度在40~50℃的范围内。

25

说明书

防眩光抗静电涂层及方法

本发明涉及用于反射—透射表面、例如阴极射线管 (CRT) 的荧光屏面板的外表面的防眩光、抗静电涂层, 并涉及荧光屏面板的涂层组成及涂敷方法。

对于许多应用来说, 期望CRT荧光屏面板具有防眩光和抗静电特性。这里所用的“防眩光”一词, 是指降低环境光源的反射图象的亮度和清晰度。来自环境光源的眩光干扰管子荧光屏上的图象的观看, 因此妨碍观看者。涂层的“抗静电”特性涉及释放涂敷过的荧光屏上的静电电压所需的时间。

1986年1月7日授予Deal等的 U.S. Pat. 4563612 公开了一种防眩光抗静电涂层, 由含有提供防眩光特性的硅酸盐和对涂层赋予抗静电特性的实用量的无机金属化合物的水溶液组成。利用空气喷涂把涂料施加于CRT的加温 (40—45 °C) 荧光屏面板上, 在120 °C的温度对CRT烘焙至少10分钟, 加热周期为30分钟, 并冷却30分钟。

由于有机聚合物例如聚吡咯化合物具有极高的室温导电率, 所以越来越多地用于提供透明抗静电层。但是, 这些材料中的许多种的机械强度较差, 不足以抵抗溶剂, 或者稳定性有限, 在制备之后必须立刻处理。1995年5月2日授予De Boer的 U.S. Pat. 5412279 公开了一种CRT抗静电涂层, 它包含在二氧化硅母体中的聚吡咯化合物乳状颗粒, 能克服上述缺点。把分散于水解的烷氧基硅烷化合物的水溶液中的聚吡咯化合物乳状颗粒加在CRT面板上, 从而形成涂层。该涂层地降低了CRT荧光屏的光透射。但是, 需要在150 °C至175 °C之间的相当高的处理温度, 把水解的烷氧基硅烷化合物转变成二氧化硅。De Boer的专利中的涂层不是防眩光涂层, 也不是抗划痕的。因此, 必须用具有抗反射或防眩光效应的已有层来覆盖, 或者用还能提高抗划痕的层覆盖。

1994年3月1日授予Kawamura等人的U.S. Pat. 5,291,097 公开了一种具有防静电、抗眩光性能的涂层。在荧光屏的外表面上设置分离的不同层。第一层, 称为CTE (彩色透明导电) 畴; 与荧光屏直接接触。第二层, 称为NGP (无眩光为保护) 畴, 覆盖在CTE层上。CTE层或畴由乙醇溶液组成, 其中

含至少一种有机染料，至少一种导电金属氧化物、烷基硅酸酯、水和酸性催化剂。NGP层由含烷基硅酸酯、水和酸性催化剂的乙醇溶液组成。一般，CTE中的烷基硅酸酯的作用是提供稳定的反应产物，而含二氧化硅的覆盖的NGP畴改善了涂层的化学和机械稳定性。在添加NGP层之前，必须通过烘焙或蒸烘处理使CTE层彻底干燥；否则由CTE层中的染料提供的彩色将“消失”和褪色，从而降低涂层的对比度。

本发明所涉及的问题是提供聚合物导电涂层，它是透明的并具有环境稳定性和防眩光、抗静电性能。还涉及包含单层相容材料的涂层，易于施加、无需高的处理温度或延长烘焙时间。

根据本发明，施于反射-透射表面的防眩光、抗静电涂层，包含噻吩基的导电聚合物和含硅材料。施于反射-透射表面用于减少眩光和提供抗静电性能的组合，包含5~25 wt %的噻吩基的导电聚合物、0.5~3 wt %的含硅材料，余量是选自乙醇和去离子水的溶液。在CRT的荧光屏外表面上形成防眩光、抗静电涂层的方法，包括以下步骤：使荧光屏面板加热至第一温度；用具有以下组成的溶液涂敷加热后的荧光屏面板，含5~25 wt %的聚乙烯二氧噻吩、0.5~3 wt %的选自锂稳定的硅溶胶和四乙氧基硅烷的含硅材料，和选自异丙醇和去离子水的溶剂。通过在空气中加热至第二温度使涂层固化，之后用加热至第三温度的去离子水清洗涂层。然后在空气中使涂层干燥。

图1是根据本发明的CRT的局部剖面纵向示图。

图2是抗静电性能的曲线图，展示了在25%RH（相对湿度）和25℃下电压衰减与放电时间之间的关系曲线，(2)是未涂敷的荧光屏面板，(1)是具有根据本发明的涂层的荧光屏面板。

图3是单位为每平方欧姆的表面电阻率(Ω/\square)的对数与涂层溶液中有机聚合物重量百分比(wt%)浓度的曲线。

图1所示的阴极射线管21，包括具有与锥部25组成一体的颈部23的抽真空玻璃壳。玻璃荧光屏面板27通过闷光玻璃密封熔料29与锥部25接合。荧光材料的发光屏31安装在荧光屏面板27的内表面。光反射金属膜33例如铝淀积在发光屏31上。当来自电子枪35的一束或多束电子束（未图示）扫描时，发光屏31能产生可通过荧光屏面板27观看的发光图象。新型防眩光抗静电涂层37施加于反射-透射表面，例如荧光屏面板27的外表面39，

用于防止静电荷聚积，当通过面板27观看时，可改善图象对比度。

防眩光抗静电涂层37的特征在于包含有机聚合物和适量的含硅材料。有机聚合物是聚噻吩基的，并形成根据成份的浓度可控反射率的导电膜。噻吩基聚合物易于与聚硅酸锂混合，即锂稳定的硅溶胶，其中 SiO_2 与 Li_2O 的比例在4:1至25:1之间。该溶胶基本上不含除羟基之外的阴离子。锂稳定的硅溶胶基本上不同于硅酸锂溶液，后者是分散于溶剂中的化合物，不是溶胶。通过后续的加热，锂溶胶涂层被干燥，形成硅酸锂涂层。另外，可以把聚噻吩基有机聚合物和四乙氧基硅烷分散在异丙醇中，形成可施于CRT荧光屏面板的整体有机溶液。

采用用来除去污垢、棉绒、油、浮渣等，而不会划伤荧光屏面板的任何一种已知的洗刷和清洗方法，小心地清洁表面39，然后把涂层施于密封真空管21的荧光屏面板27的外表面39。最好用市售清洗化合物洗刷表面，然后用水漂洗。用2-8wt%的氟化氢铵溶液擦抹表面，进行腐蚀，用软化水即去离子水漂洗，用空气幕干燥避免水痕。然后在烘箱或者其它适当的装置中加热荧光屏面板至30°C-80°C，用新型涂层溶液涂敷。在空气中、70°C至80°C的温度范围内使涂层干燥固化。接着用温度约为40°C至50°C的温去离子水清洗该涂层15-60秒。在空气中小心地使涂层干燥，避免棉绒或其它杂质落在涂层上。

该涂层具有抗静电性能，亦即，接地后，射线管正常工作时涂层不会存储静电荷。该新型涂层还具有防眩光或者减少眩光的性质。亦，该涂层散射反射光，改善图象对比度。另外，该涂层不含金属化合物，所以不存在因涂层中的金属化合物而导致的光谱反射的增大。

以下通过实施例详细说明本发明的涂层、组成及其制造工艺。

实施例1

采用任何一种已知的洗刷和清洗工艺，清洗真空CRT 21的荧光屏面板27的外表面39，然后用5wt%的氟化氢铵溶液轻微腐蚀，用去离子水漂洗。接着，把管子的荧光屏面板27加热至30°C至80°C的范围，把新型液态涂层组合物施于加热后的玻璃表面。

涂层溶液包括：

5. wt % 的聚合导电聚合物, 例如由德国的Bayer AG, Leverkusen制造的聚乙烯二氧噻吩;

1 wt % 的锂稳定的硅溶胶, 例如由德国、美国的E、I、DuPont, Wilmington销售的硅酸锂48;

余量为去离子水。

最好通过喷涂把涂层溶液施于荧光屏面板27的外表面39。在空气中在约70°C至80°C的温度范围内使涂层干燥固化。接着用温去离子水清洗涂层约15-60秒, 水温为40°C至50°C。在空气中干燥涂层。在25%RH(相对湿度)和25°C的温度下测得所得涂层具有在 10^8 至 $10^9 \Omega/\square$ 范围内的表面电阻率。涂层37具有70光泽度(gloss)的镜面反射率。

实施例2

按实施例1所述方式清洗及制备CRT 21的外表面39。

涂层溶液包括:

5 wt % 的聚合导电聚合物, 例如由德国Bayer AG, Leverkusen制造的聚乙烯二氧噻吩;

0.5 wt % 的锂稳定硅溶胶, 例如由德国、美国E、I、DuPont, Wilmington销售的硅酸锂48;

余量为去离子水。

按实施例1所述方式在荧光屏面板27的外表面39上喷涂该溶液、固化、清洗及空气干燥。所得涂层在25%RH和25°C的温度下测得其表面电阻率在 10^9 至 $10^{10} \Omega/\square$ 的范围, 镜面反射率为85光泽度。

实施例3

按实施例1的方式清洗及制备CRT 21的外表面39。

涂层溶液包括:

2.5 wt % 的聚合导电聚合物, 例如由德国的Bayer AG, Leverkusen制造的聚乙烯二氧噻吩;

3 wt % 的有机硅烷, 例如四乙氧基硅烷;

余量是异丙醇。

按实施例1的方式在荧光屏面板27的外表面39上喷涂该溶液、固化、清洗及空气干燥。所得涂层在25%RH和25°C的温度下测得其表面电阻率在 10^6 至 10^7 Ω/口的范围，镜面反射率为70光泽度。

实施例4

按实施例1的方式清洗及制备CRT21的外表面39。

该涂层溶液包括：

2.5 wt %的聚合导电聚合物，例如由德国的Bayer AG, Leverkusen, 制造的聚乙烯二氧噻吩；

3 wt %的有机硅烷，例如四乙氧基硅烷；

3.6 wt %的异丙醇；余量是去离子水。

按实施例1的方式在荧光屏面板27的外表面39上喷涂该溶液、固化、清洗和空气干燥。所得涂层在25%RH和25°C的温度下测得其表面电阻率在 10^6 至 10^7 Ω/口的范围内，镜面反射率为70光泽度。

实施例5

按实施例1的方式清洗及制备用于涂敷的CRT21的外表面39。

涂层溶液包括：

2.5 wt %的聚合导电聚合物，例如由德国的Bayer AG, Leverkusen制造的聚乙烯二氧噻吩；

1 wt %的锂稳定硅溶胶，例如由德国、美国的E、I、DuPont, Wilmington销售的硅酸锂48；

余量为去离子水。

按实施例1的方式在荧光屏面板27的外表面上喷涂该溶液、固化、清洗及空气干燥。所得涂层在25%RH和25°C温度下测得其表面电阻率在 10^6 至 10^7 Ω/口的范围，镜面反射率为66光泽度。

图2是具有70光泽度的新型涂层37（曲线1）和未涂敷的荧光屏面板（曲线2）的电荷减少时间的曲线。曲线1表示利用实施例1所述涂层溶液制成的涂层，具有在 10^8 至 10^9 Ω/口范围内表面电阻率。

图3是展示噻吩基有机聚合物、聚乙烯乙氧噻吩的浓度对表面电阻率的影响。

响的曲线。在涂层溶液中的有机聚合物的浓度为12.5 wt %时，电阻率最小，即导电率最大。再增加涂层溶液中的聚合物含量不改变最终涂层37的电阻率。

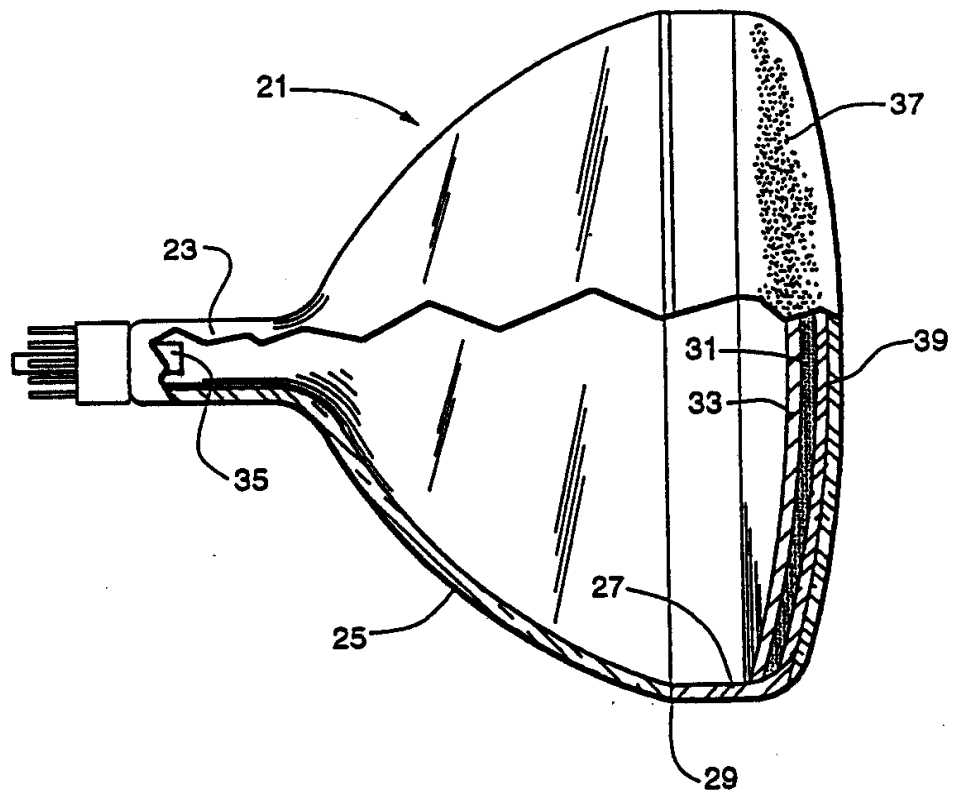


图 1

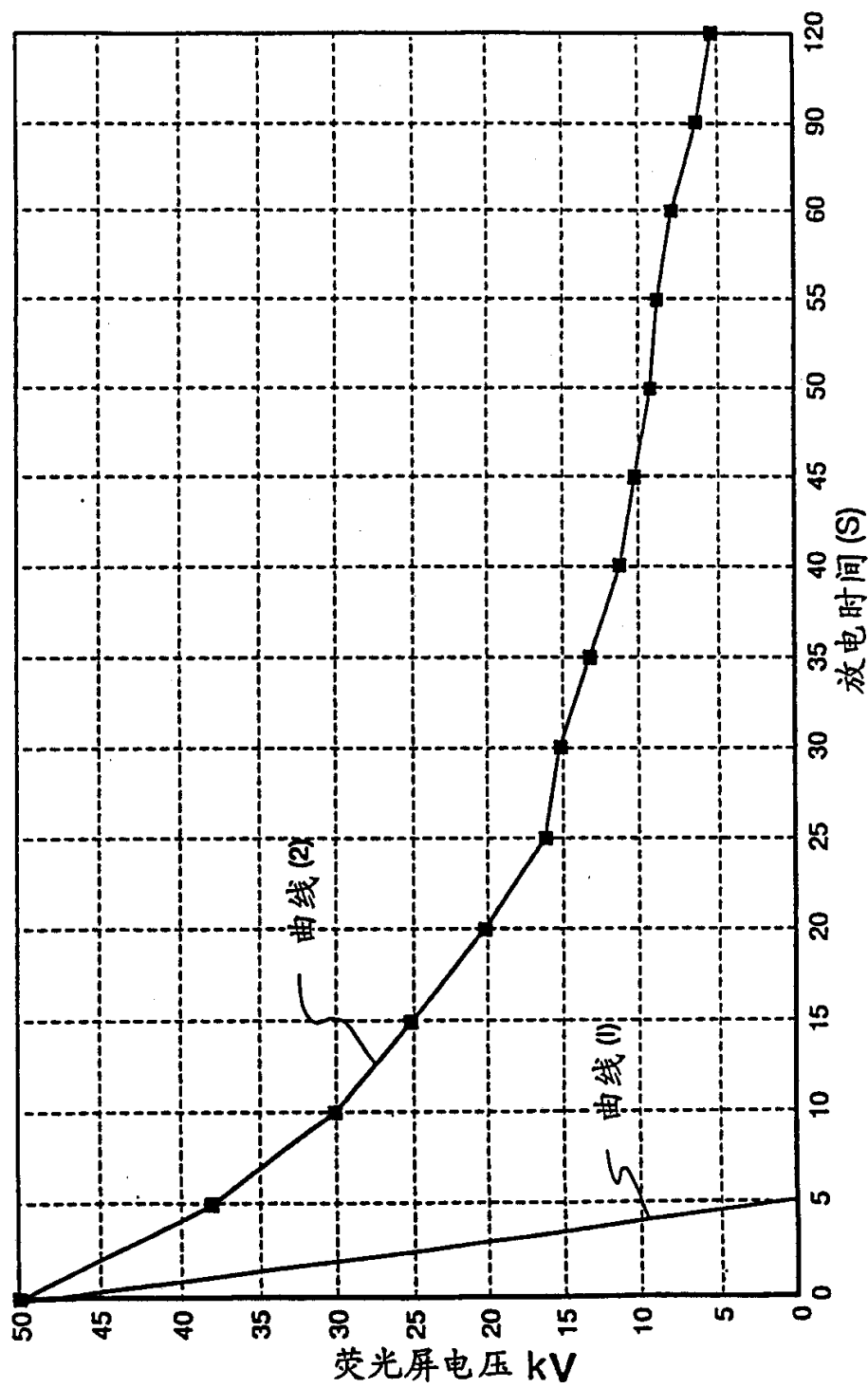


图 2

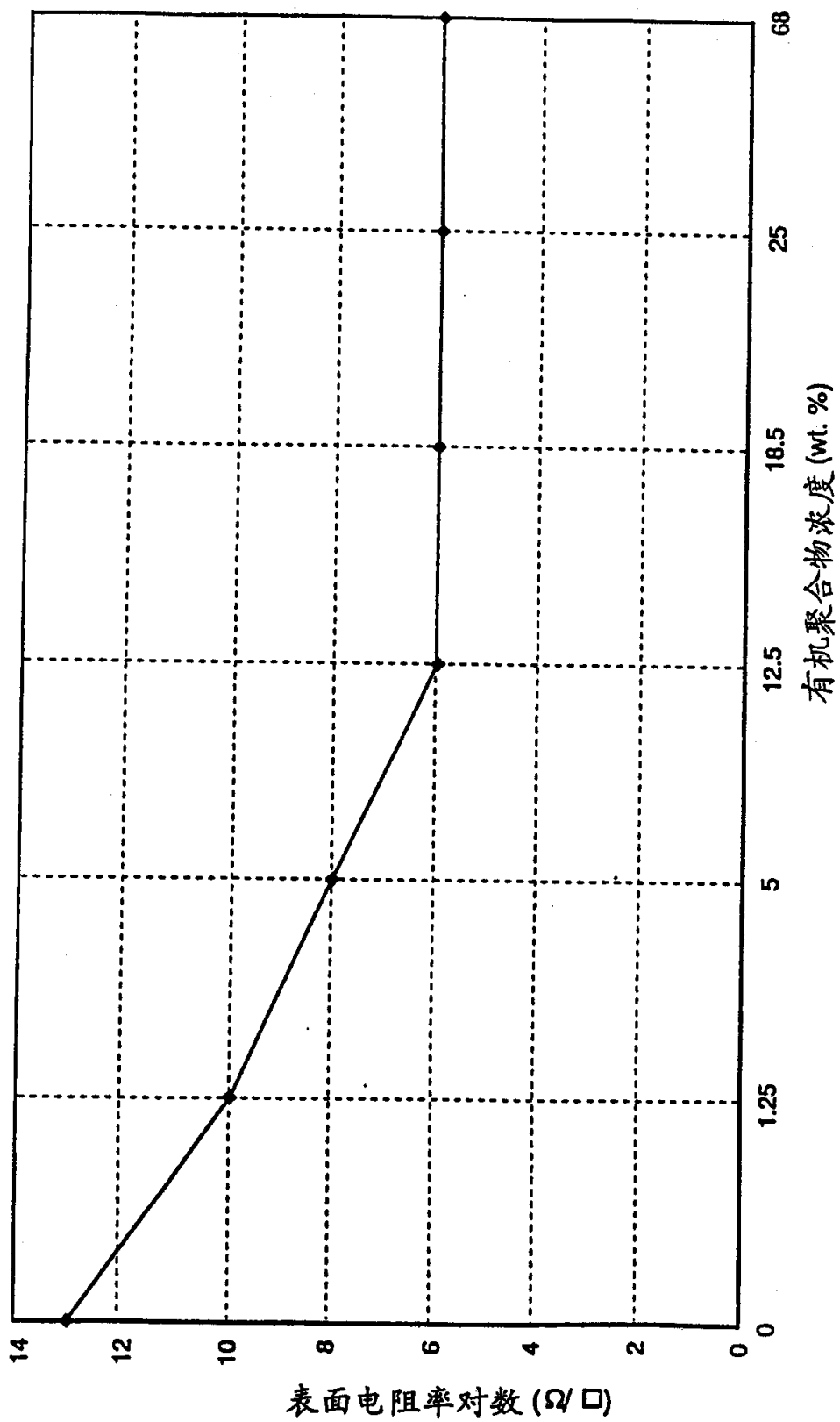


图 3