



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89106262.9

[51] Int.Cl⁵
H01J 29/89

[43] 公开日 1990年3月7日

[22] 申请日 89.7.29
 [30] 优先权
 [32] 88.8.8 [33] JP [31] 196091/88
 [71] 申请人 东芝株式会社
 地址 日本神奈川县
 [72] 发明人 伊藤武夫 松田秀三

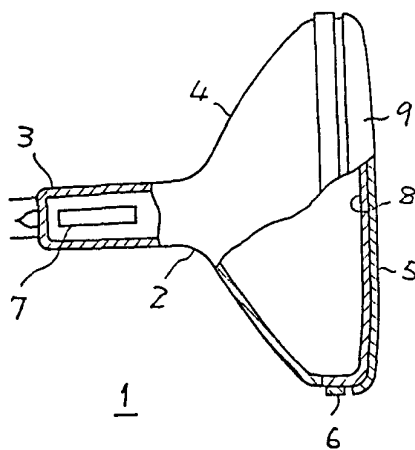
[74] 专利代理机构 上海专利事务所
 代理人 顾承根

说明书页数: 9 附图页数: 3

[54] 发明名称 着色滤波及阴极射线管

[57] 摘要

本发明揭示有一种着色滤光器和一种阴极射线管。该着色滤光器由含有至少一种对可见光有吸收特性的有机化合物的玻璃质所形成,且此着色滤光器含有镍 Ni 或钴 Co 的化合物中至少 1 种以上。该阴极射线管是在其内面备有荧光屏 8 的面板 5 的外表面上备有上述着色光滤光器 9。



(BJ)第1456号

权 利 要 求 书

1.一种着色滤光器，由含有至少一种以上的对可见光有吸收特性的有机化合物的玻璃质所形成，其特征在于上述着色滤光器含有镍Ni或钴Co的化合物中至少一种以上的化合物。

2.一种阴极射线管，其特征在于在其内面具备荧光屏8的面板5的外表面上具有如权利要求1所记载的着色滤光器9。

着色滤光器及阴极射线管

本发明涉及在基板上形成的着色滤光器及阴极射线管。

作为在基板上形成的着色滤光器，例如在基板为玻璃的场合已知的有通过使金属离子在玻璃上扩散而得到的着色层或通过印刷而得到的着色滤光器等。

但是在前者的场合，由于用金属离子进行着色，不能任意地选择色调，又在后者的场合要在基板的表面上进行印刷本身是很困难的。

又，在特公昭58-17134号公报中揭示的方法为在无机质基板上蒸镀铝，使此铝层氧化，使产生的氧化铝层着色，而得到着色层。但是此方法必需蒸镀铝层，在基板材料大时设备的价格高。

又，氧化铝层由于折射率高，故存在的缺点是在形成气体等时，表面反射大且透明性差。又在对氧化铝层进行着色时使用染料的场合在耐光性等方面也存在着问题。

如上所述，在基板材料的表面上形成的着色滤光器在利用金属离子时不能选择任意的色调，而在用染料时存在有耐光性等问题。又其形成工序很复杂。

本发明是为了解决这些问题而提出的。其目的在于提供能选择任意的色调、耐光性优良、且在易于形成的基板材料上形成的着色滤光器及阴极射线管。

本发明为在由含有至少一种以上的具有吸收可见光特性的有机化合物的玻璃质所构成的着色滤光器中，在上述着色滤光器上通过含有镍Ni,钴Co的化合物中至少一种以上即可得到能选择任意的色调，并耐光性优良的着色滤波器。又通过在阴极射线管的面板部分的外表

面上形成上述着色滤光器，可以得到耐光性优良、能任意选择色调的阴极射线管。

在使基板着色时为了任意选择色调，用金属离子等方法是不适当的。由于染料与金属离子相比具有非常多的种类，故选择幅度几乎是任意的。为此揭示的方法为在基板上蒸镀铝之后使此铝膜氧化，并在形成了氧化铝层之后用染料等进行染色，并进行无孔化处理。此种方法由于工序复杂，故已考虑的方法为涂敷粘接剂与染料的混合物。

但是在使用染料时，一般耐气候性特别是耐光性成问题，存在由于在太阳光等下长时间曝晒而引起退色的问题。发明者等在基板上形成了封入染料的玻璃质膜，但在耐光性上仍有问题。

因此，将各种添加物与染料一起封入到玻璃质膜中，测定染料的耐色性能即得到表1的结果。

作为添加物，对市售的紫外光吸收剂、氧化防止剂及金属化合物进行了研究。又此时的染料使用若丹明B(ロータミンB)(关东化学株式会社产)、在光源上使用金属卤化物灯泡，照射4小时的 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线，将染料的主吸收峰的吸收的残存率进行比较。吸收残存率D可以下式得到。

$$D = \frac{(1 - T_4)}{(1 - T_0)} \times 100\%$$

T_0 : 初期主峰透射率

T_4 : 4小时后主峰透射率

表 1

添加物

吸收残余率
($100\text{m W}/\text{cm}^2 \times 4$ 小时)

无	9%
期罗壁恩 P	11%
期罗壁恩 144	9%
期罗壁恩 320	12%
期罗壁恩 328	11%
欧加诺克斯 565	12%
欧加诺克斯 1010	10%
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	8%
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n=4-6)$	12%
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5%
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	75%
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	82%
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	16%
AgNO_3	14%
$\text{SnCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	10%
$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3%

从上表中可看出，作为紫外线吸收剂的“期罗壁恩”(TINU VIN)，作为氧化防止剂的欧加诺克斯(イルカノックス)及铬 Cr、锰 Mn、铁 Fe 的化合物等几乎都没有效果，而在化合物之中 Ni、Co 表示了突出的效果。

为此，对各种 Ni、Co 的化合物进行了研究。同样地都有效果。这样的 Ni 或 Co 的化合物也可以是例如表 2 所示的化合物。

表 2

添加物	吸收残余率 ($100\text{m W/cm}^2 \times 4$ 小时)
双(辛苯基)硫化镍 ニツケルビス(オクチルフェニル)サルファイド	85%

[2, 2'- 硫代双(4-t- 辛基酚盐)] 90%

-n- 丁胺基镍

[2, 2'-チオビス(4-t-オクチルフェノール)]-n

ブチルアミンニッケル

镍络合物-3,5- ニ-t- 丁基- 羟苄基 83%

偶磷单乙醇盐

ニッケルコンプレックス-3,5-ジ-t-ブチル-4-

ハイドロキシビニルアスロモノエチレート

镍二丁基二硫代氨基甲酸酯 87%

ニッケルジブチルジチオカーバメート

双(二硫代苄基)镍络合物 80%

ビス(ジチオベンジル)ニッケル錯体

氯化钴 70%

如斯，只有镍和钴表示了显著效果的理由尚不清楚，但从对塑料或树脂等有效果的氧化防止剂或紫外线吸收剂几乎没有显示出效果，故可以认为是在将染料等有机化合物封入到玻璃质膜中时而产生了特异的现象。即可认为是由于在染料分子和Ni 或Co 之间形成络结合，而使染料分子变稳定的缘故。

对其他染料也作了各种研究，也得到了同样的效果。

作为这样的Ni 或Co 的化合物可用例如以下的化合物。即可用氯化镍Ni Cl₂、氟化镍Ni F₂、溴化镍Ni Br₂、碘化镍Ni I₂、硫酸镍Ni SO₄、醋酸镍Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O、硝酸镍Ni N

O₃、双(辛苯基)硫化镍、(Nickelbis(octylphenyl)sulfide)、[2,2'-硫代双(4-t-辛基酚盐)]-n-丁胺基镍([2,2'-Thiobis(4-t-octylphenolate)]-n-butylaminnickel)、镍络合物-3,5-二-t-丁基-4-羟苄基偶磷单乙醇盐(Nickel complex -3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphoro monoethylate)、镍二丁基二硫代氨基甲酸酯(Nickel dibutyldithiocarbamate)、双(二硫代苄基)镍络化物或氯化钴CoCl₂、氟化钴CoF₂、溴化钴CoBr₂、碘化钴CoI₂、硫酸钴CoSO₄·4水合醋酸钴Co(CH₃COO)₂·4H₂O、硝酸钴CoNO₃。

以下通过实施例对本发明进行说明。

实施例1

4 乙基硅酸(ケイ酸テトラエチル)	2 wt%
盐酸	1 wt%
水	6 wt%
若丹明B	0.2 wt%
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.005 wt% — 3 wt%
异丙醇	余部

用上拉法将上述组成的液体涂在玻璃板上，在100℃下干燥10分钟而形成红色滤光器。

检查耐光性的结果、在照射100mW/cm²的紫外线后的染料的吸收峰的残存率成为如图1所示的那样。

从图中可看出，Ni化合物的添加量对于染料等的有机化合物以0.005—10(重量比)倍为佳。

又，在将Ni(NO₃)₂·6H₂O换为NiCl₂·6H₂O并进行同样研究，结果可得到和图1相同的结论。又，即使是Ni的有机化合物(镍-二丁基二硫代氨基甲酸酯)等也能同样地得到良好的结果。

实施例2

$\text{Si}(\text{O C}_2\text{H}_5)_4$	0.15 wt%
$\text{Zr}(\text{O C}_4\text{H}_9)_4$	0.13 wt%
盐酸	1 wt%
水	6 wt%
若丹明 B	0.2 wt%
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.4 wt%
异丙醇	余部

用上拉法将上述组成的液体涂到玻璃上，在100 °C下干燥10分钟而形成红色滤光器。检查了耐光性的结果，染料的吸收峰的吸收残余率成为如图2 那样。并了解到如这样封入染料等的玻璃质成分是由 Si O_2 和 Zr O_2 形成的，则耐光性更为良好。

$\text{Zr O}_2 / \text{Si O}_2$ 比变得越大，则耐光性的改善率也越大，而当超过 $\text{Zr O}_2 / \text{Si O}_2 = 1$ 时几乎成为饱和状态。又由于在玻璃质成分中如 Zr O_2 的含有量多，则表面反射增加，故应使 $\text{Zr O}_2 / \text{Si O}_2$ 比变小。因而 $\text{Zr O}_2 / \text{Si O}_2$ 比最好在0 以上1 以下的范围内。

实施例3

$\text{Si}(\text{O C}_2\text{H}_5)_4$	0.15 wt%
盐酸	1 wt%
水	6 wt%
若丹明 B	0.2 wt%
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2 wt%
异丙醇	余部

用上拉法将上述组成的液体涂到玻璃板上、在100 °C下干燥10分钟而形成红色滤光器。在照射4 小时的 $100\text{mw}/\text{cm}^2$ 的紫外线后的染料的吸收峰的残存率为75% 是良好的。

实施例4

$\text{Si}(\text{O C}_2\text{H}_5)_4$	0.15 wt%
盐酸	1 wt%
水	6 wt%
卡耶赛特(カヤセツト)蓝-K-FL(日本化药株式会社制)	0.2 wt%
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2 wt%
异丙醇	余部

用上拉法将上述组成的液体涂到玻璃板上,在100℃下干燥10分钟而得到淡蓝色滤光器。在照射4个小时的100mw/cm²的紫外线后的染料的吸收峰的残余率为75%、是较良好的。

实施例5

图5为表示根据本发明而制造的阴极射线管1的部分剖视的侧面图。此阴极射线管1具有内部已排了气的气密性的玻璃制的外壳2。此外壳具有管颈3及从该管颈3起连续的管锥4。又外壳2具有由熔合玻璃和管锥4进行封装的面板5。在此面板5的侧壁的外围为了防爆而绕有金属制的张力带6。在该管颈3中配置有发射电子束的电子枪7。在面板5的内面设有荧光屏8。它由来自电子枪7的电子束激励而发出红色、绿色、青色光的条状的荧光体层及配置在各荧光体层之间的条状的、黑色吸收层所组成。又靠近此荧光屏8还配置有全面设置通孔的荫罩(未图示)。在管锥4的外侧上装有偏转装置(未图示),用以使电子束偏转以便使其在荧光屏8上进行扫描。

然而,此阴极射线管1的面板5的外表面以可选择任意的色调且由耐光性优良的着色滤光器层覆盖着,可以大幅地改善阴极射线管1的图象的对比度,同时还可改善着色滤光器的耐光性。此着色滤光器层9可以下法进行制造。

首先，调好实施例1所示的溶液。在组装好后的25英寸大小的彩色阴极射线管的面板前面通过旋转涂液法涂上此溶液，干燥后即形成着色滤光层。

在以上实施例中是使用若丹明B及卡耶赛特蓝-K-FL等，但除上述染料以外还可以用在可见光领域有吸收作用的有机化合物例如酸性若丹明B、或卡耶诺尔密列林(カヤノールミールンク)红6BW(日本化药株式会社制)，欧腊索耳(オラゾール)蓝BLN(チバガイキ)等染料以取代若丹明B、或在可见光领域具有光吸收的边缘的近紫外线吸收剂、或近红外线吸收剂等进行着色。其他可使用的染料例如有型号为Yellow 2P、Red 14P、Magenta 1P、Green 1P、Cyan 2P、Blue 5P、Red SFB、IR-750、IRG-002、IRG-003、IRG-820、IRG-022、IRG-023、CY-2、CY-4、CY-9等的卡耶赛特(Kayaset)(日本火药株式会社制)或型号为S.P.T. Blue III、Blue C-RH、Violet C-RH、Green C-GH、Red C-GH、Red C-BH等的爱贞·司匹尔顿(Aizen Spilton)(保土谷化学工业株式会社制)或型号为Yellow-1、Orange-1、Red-1、Pink-1、Blue-1、Violet-1、Green-3、Black-1等的爱贞·司包特(Aizen Spot)(保土谷化学工业株式会社制)。又这些有机化合物并不限于只用1种，也可将多种组合起来。

如上所述，根据本发明可以提供可选择任意色调、耐光性优良的、且在容易形成的基板上形成的着色滤光器及阴极射线管。

图1为表示说明本发明的一实施例的紫外线照射后的染料的吸收峰的吸收残存率和Ni化合物添加量的关系的曲线；

图2为表示紫外线照射后的染料的吸收峰的吸收残余率和ZrO₂的含有量的关系的曲线；

图3 为表示本发明的一实施例的阴极射线管的部分剖视图。

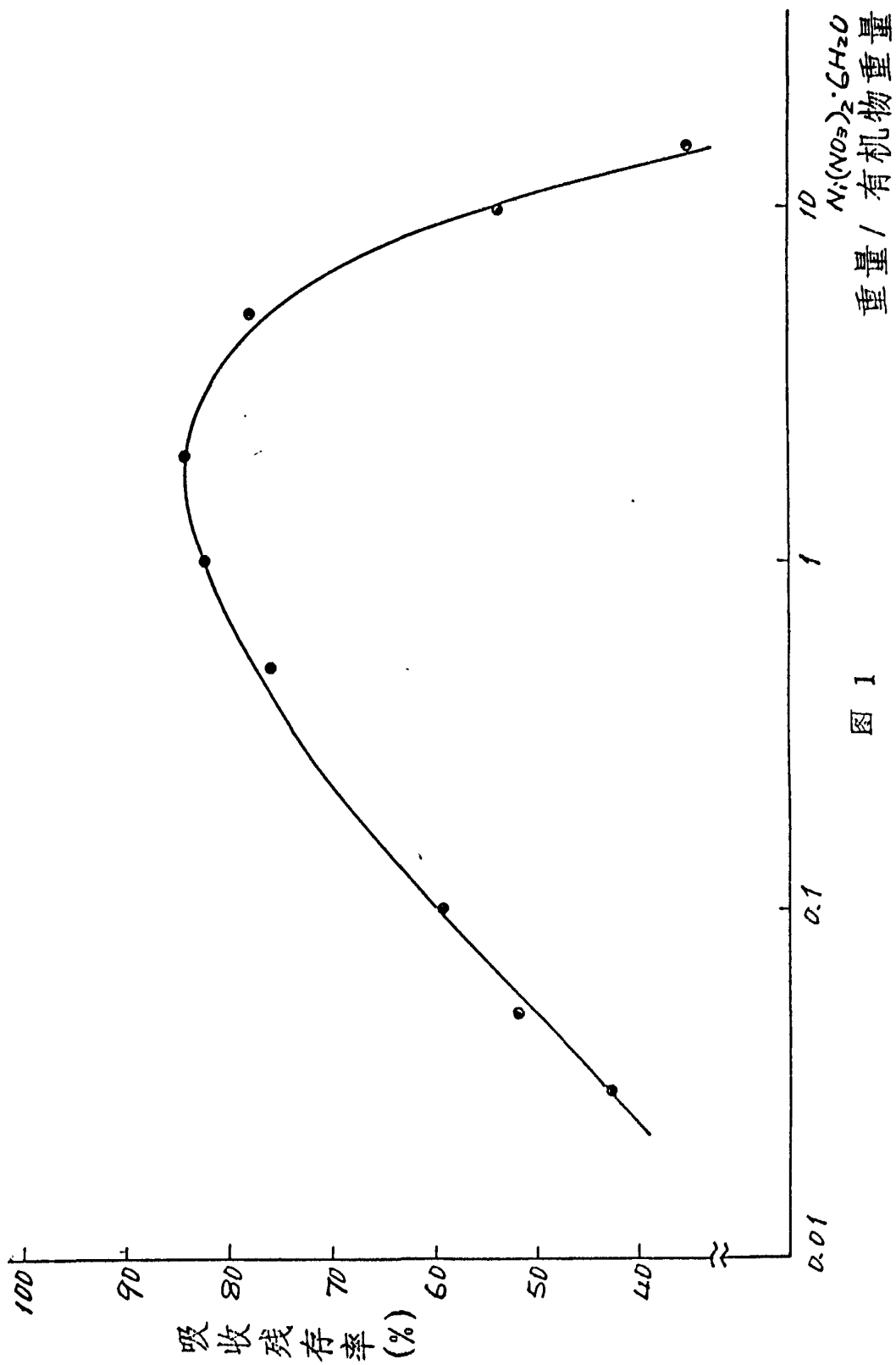


图 1

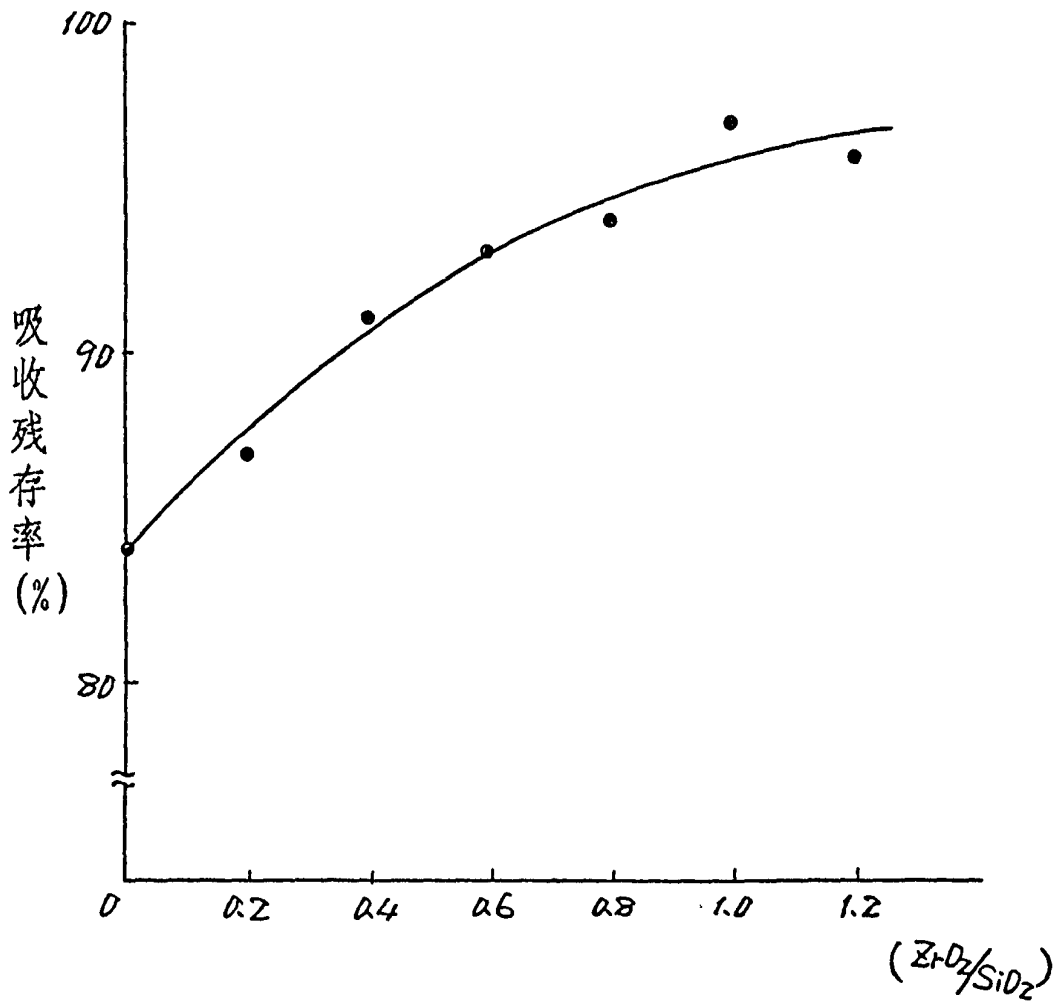


图 2

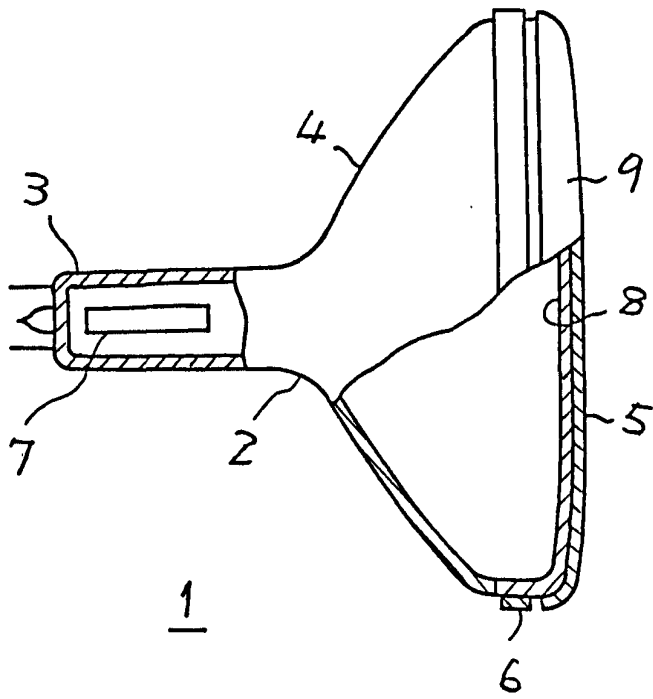


图 3