

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 561 439

(21) N° d'enregistrement national : **85 03878**

(51) Int Cl⁴ : H 01 J 31/12, 5/03, 29/87.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 15 mars 1985.

(30) Priorité : JP, 17 mars 1984, n° 51566/84.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 38 du 20 septembre 1985.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : *Société dite : SONY CORPORATION.* —
JP.

(72) Inventeur(s) : Hiroji Sumiyoshi et Teiji Arae.

(73) Titulaire(s) :

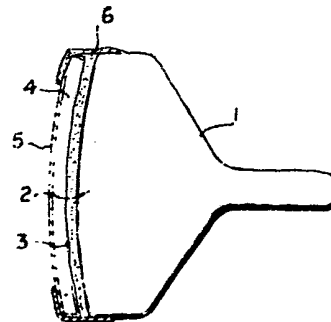
(74) Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

(54) Tube à rayons cathodiques.

(57) L'invention concerne un tube à rayons cathodiques avec
une protection feuilletée contre l'implosion.

Une plaque de sécurité 4 est collée sur la plaque frontale 2
du tube par une composition résineuse adhésive. Cette compo-
sition résineuse adhésive contient une résine d'alkyde saturée,
un monomère polymérisable, un peroxyde organique comme
catalyseur, un composé organo-métallique comme accélérateur
et un agent chélateur pour le métal du composé organo-métal-
lique.

L'invention s'applique notamment à des tubes d'affichage de
terminaux.



La présente invention se rapporte aux tubes à rayons cathodiques et concerne plus particulièrement un tube à rayons cathodiques à protection feuilletée contre l'implosion, dans lequel une plaque de sécurité est fixée sur l'écran du tube par un type spécifique de composition résineuse.

Des tubes d'images à haute résolution sont maintenant utilisés comme des terminaux d'affichage vidéo. Ces tubes sont fréquemment des tubes à rayons cathodiques à protection feuilletée contre l'implosion dans lesquels une plaque de sécurité trempée est fixée sur l'écran par des résines adhésives. Dans les tubes de haute qualité, une pellicule anti-réfléchissante est en outre prévue sur la surface de la plaque de sécurité dans le but de réduire la fatigue de l'observateur. La pellicule anti-réfléchissante peut réduire de 4% le pouvoir réfléchissant de la surface de la plaque de sécurité, comparativement au cas où aucune pellicule anti-réfléchissante n'est utilisée, de sorte qu'il est plus facile d'observer l'écran. Avec ce type de tubes à rayons cathodiques, il est courant que l'observateur regarde l'écran à une courte distance, environ 30 cm, et il est donc souhaitable que cet écran soit exempt de défauts. Les résines adhésives qui sont couramment utilisées sont des résines de polyester. Les résines de polyester sont peu coûteuses et offrent une bonne transparence, une bonne résistance aux conditions environnantes et une bonne souplesse de sorte qu'elles conviennent comme résines entre couches. Etant donné que des résines qui sont transparentes et souples peuvent être utilisées comme résines adhésives, des résines d'époxyde et des résines de silicones conviennent à cet effet.

Les défauts sur l'écran peuvent résulter de la plaque de sécurité, de la face avant, de la pellicule anti-réfléchissante et de la résine.

Lorsque des résines de polyester non saturées sont utilisées comme résines adhésives dans le tube à rayons cathodiques à protection feuilletée contre l'implosion, il apparaît à la cuisson de la résine de fines matières étrangères dont l'indice de réfraction diffère légèrement de celui de la résine. Ces matières étrangères produisent des défauts hétérogènes ou des défauts dits de point de scintillement. Ce phénomène de point de scintillement n'apparaît pas de façon prononcée sur les tubes à rayons cathodiques de type grand public sur lesquels les pas des points ou des bandes, ou des lignes de balayage sur l'écran fluorescent sont grossiers, par exemple lorsque les pas des points ou des bandes dépassent 0,5 mm. Mais ce phénomène devient défavorable sur les tubes d'images de haute résolution sur lesquels les pas des points et des bandes sont inférieurs à 0,4 mm.

Un objet de l'invention est donc de proposer un tube à rayons cathodiques à protection feuilletée contre l'implosion qui utilise des résines de polyester non saturées comme résines adhésives pour assembler la plaque frontale et la plaque extérieure de sécurité, et cela sans produire de phénomène de point de scintillement.

Un autre objet de l'invention est de proposer un tube à rayons cathodiques à protection feuilletée contre l'implosion qui peut être utilisé favorablement comme tube d'images à haute résolution.

Les objets ci-dessus peuvent être atteints selon l'invention grâce à un tube à rayons cathodiques à protection feuilletée contre l'implosion qui comporte une ampoule de tube à rayons cathodiques avec une plaque frontale et une plaque de sécurité fixée sur la face avant de la plaque frontale au moyen d'une couche intermédiaire d'une composition résineuse adhésive cuite, la composition de résine adhésive consistant en une résine

d'alkyde non saturée obtenue à partir d'un acide dicarboxylique non saturé et un d'alcool dihydrique, un monomère polymérisable capable de dissoudre la résine d'alkyde non saturée, un catalyseur de peroxyde organique, un composé organo-métallique accélérateur et un agent chélateur pour le métal dans le composé organo-métallique accélérateur.

Le tube à rayons cathodiques selon l'invention est exempt de défauts hétérogènes dans la résine cuite grâce à l'addition de l'agent chélateur et permet donc d'éliminer des défauts de point de scintillement.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre d'un exemple de réalisation et en se référant au dessin annexé sur lequel :

La figure unique représente un tube à rayons cathodiques à protection feuilletée contre l'implosion selon un mode de réalisation de l'invention.

Sur la figure, la référence 1 désigne une ampoule de tube à rayons cathodiques et la référence 2 désigne la plaque frontale de ce tube 1. Sur la surface avant de la plaque frontale 2 est collée une plaque de sécurité trempée au moyen d'une composition résineuse adhésive 3. La référence 5 désigne une pellicule anti-réfléchissante formée sur la surface de la plaque de sécurité 5 et la référence 6 désigne une bande souple pour éviter les fuites de la composition de résine.

La fabrication du tube à rayons cathodiques comporte des opérations de lavage et de séchage de la plaque frontale 2 de l'ampoule 1 du tube à rayons cathodiques sur sa surface et celle de la plaque de sécurité 4, de positionnement de la plaque de sécurité à une distance donnée de la plaque frontale 2 et de mise en place de la bande 6 pour éviter les fuites de la composition résineuse qui fixe la plaque. Ensuite, la composition résineuse 3

est coulée dans l'espace entre la plaque frontale 2 et la plaque de sécurité 4 et elle est cuite dans des conditions qui seront décrites par la suite. Après la fin de la cuisson, la bande 6 est coupée sur le côté de l'écran, soumise à un examen de défaut et finalement fixée avec una bande.

Dans la mise en oeuvre de l'invention, la composition résineuse adhésive consiste en une résine de polyester non saturée à laquelle sont additionnés un perocyde organique comme catalyseur, un composé organo-métallique, par exemple un savon métallique comme accélérateur et un agent chélateur.

Les résines de polyester non saturées utilisées selon l'invention sont employées en pratique sous la forme d'une résine liquide d'alkyde non saturée dissoute dans un monomère polymérisable. La résine d'alkyde non saturée est obtenue par exemple par estérification entre un acide dicarboxylique non saturé et un alcool dihydrique par tout moyen connu. Des exemples des acides dicarboxyliques non saturés comprennent l'anhydride maléique, l'acide fumarique, et leur mélange avec des acides saturés ou des anhydrides acides, comme par exemple l'anhydride phtalique, l'acide adipique, l'acide benzoïque et autres. Des exemples d'alcool dihydrique comprennent le glycol-éthylène, le glycol-diéthylène et autres. Les alcools dihydriques peuvent être remplacés partiellement par des alcools monohydriques. La résine d'alkyde résultante peut être dissoute dans des monomères polymérisables. Des monomères polymérisables capables de dissoudre la résine d'alkyde comprennent par exemple un monomère de styrène.

Les résines de polyester non saturées sont cuites par polymérisation radicale. Des radicaux sont produits par la combinaison d'un catalyseur de peroxyde organique et un composé organo-métallique accélérateur, ce qui

démarre la polymérisation. En général, une réaction redox est utilisée pour la production des radicaux.

5 Le polyester non saturé ou les résines alkydes utilisées comme protecteur feuilleté contre l'implosion du tube à rayons cathodiques selon l'invention sont préparés de manière à être cuites à la température ambiante ou à des températures modérées de 60 à 70°C. En pratique, un accélérateur, un inhibiteur de polymérisation et un agent de liaison silane sont additionnés pour améliorer
10 l'adhérence au verre.

Un accélérateur courant est le naphténate de cobalt (II). En plus du naphténate, des savons métalliques comme de cuivre, de zinc, de fer, et de manganèse peuvent être utilisés mais ils ne conviennent pas nécessairement
15 pour l'utilisation dans un tube à rayons cathodiques et ne sont généralement pas utilisés. La quantité d'accélérateur est généralement dans la plage de 0,01 à 1,0% en poids de résine (6% Co).

Le catalyseur pour la résine d'alkyde peut consis-
20 ter en des peroxydes organiques comprenant par exemple le peroxyde de méthyl-éthyl-cétone, le peroxyde de cyclohexanone et autres. Parmi ces derniers, le peroxyde de méthyl-éthyl-cétone est utilisé de préférence sur le plan de la vitesse de cuisson et la facilité de mélange.
25 Le catalyseur est généralement utilisé dans une quantité de 0,5 à 3,5% en poids de résine.

L'agent chélateur qui est essentiel pour éviter la formation des défauts de points de scintillement est par exemple une 1,3-dicétones, par exemple de l'acétyl-
30 acétone, de l'acétylbenzoylméthane et autres. Selon l'invention, l'agent chélateur est utilisé de préférence dans une quantité de 0,05 à 3,0% en poids de résine

L'invention sera maintenant décrite plus particulièrement par des exemples et des exemples comparatifs.
35

Exemple comparatif I

Des compositions de résines adhésives qui étaient diverses combinaisons de polyester non saturé, de catalyseur, d'accélérateur et d'un agent antistatique indiqué ci-après ont été utilisés pour réaliser des tubes à rayons cathodiques à protection feuilletée contre l'implosion, et le nombre des défauts par points de scintillement a été ensuite mesuré.

La résine de polyester non saturée utilisée était F-73M (nom commercial) diffusée par Showa High Polymer Co., Ltd, qui est d'un type souple. Les catalyseurs utilisés étaient Permek N (produit commercial ayant une teneur en peroxyde de méthyl-éthyl-cétone de 55%), le Perhexa H (produit commercial ayant une teneur en peroxyde de cyclohexanone de 55%) et le Nyper BMT (produit commercial contenant du peroxyde de benzoyle) diffusé commercialement chacun par Nippon Oils and Fats Co. Ltd. Les accélérateurs utilisés étaient le naphténate de cobalt (6% Co) et le ferrocène (solution de styrène contenant 2% de dicyclopentadienyliron). L'agent antistatique utilisé était une solution d'une partie en poids de laurate de potassium dans cette partie en poids de triéthylène-glycol.

Exemple 1

De l'acétylacétone servant d'agent chélateur a été additionné en quantités différentes aux compositions résineuses respectives de l'exemple comparatif 1 et le nombre des défauts par point de scintillement a été ensuite mesuré.

Les résultats des mesures des défauts de points de scintillement sur les résines respectives sont indiqués dans le tableau 1.

Les défauts de points de scintillement ont été mesurés en utilisant un tube à rayons cathodiques en couleurs de 50 cm ayant une surface effective d'écran de 385 mm x 291 mm et des pas de grilles d'ouverture

de 0,3 mm, et produits dans une trame verte.

Les défauts par points de scintillement de la composition résineuse additionnés de peroxyde de méthyl-éthyle-cétone ont été déterminés après la cuisson à la température ambiante en laissant la composition résineuse reposer pendant trois jours.

Les défauts par points de scintillement de la composition résineuse additionnée de peroxyde de cyclohexanone ont été déterminés après confirmation de cuisson à la température ambiante et en laissant au repos dans un bain isothermique froid de plus 70°C à - 40°C pendant deux jours (deux cycles par jour).

Environ 500 g de chaque composition résineuse ont été utilisés pour l'évaluation.

Les pourcentages indiqués dans les tableaux sont des pourcentages en poids de résine.

Tableau 1

20	Agent anti-statique	Non	Oui	1%			
	Promoteur réaction	naphté-nate de cobalt	naphté-nate de cobalt	naphté-nate de cobalt	naphté-nate de cobalt	naphté-nate de cobalt	ferro cène
		0,045 %	0,1%	0,0225%	0,1%	0,0225%	0,125
25	Catalyseur	Permek N	Permek N	Permek N	Permek N	Permek N	Nyper BMT
	Acétyl acétone	1%	1%	1%	1%	1%	1%
30	Comp Ex.1	0	20	9	42	> 100	44 16
	Ex.1	0,1%	-	-	9	-	32 -
		0,25%	0	-	0	0	12 1
35		0,5%	4	5	3	0	6 -
		1,0%	-	0	4	-	5 -

Comme le montre le tableau 1, quand la résine a été cuite en utilisant du peroxyde de méthyle-éthyle-cétone, sans addition d'agent antistatique, les défauts par points de scintillement sont apparus indépendamment de la quantité de naphthénate de cobalt. Mais il a été confirmé que le nombre des défauts pouvait être réduit par l'addition d'acétule-acétone.

Par ailleurs, quand l'agent antistatique a été additionné, la réaction a été facilitée et cette composition résineuse pouvait être cuite en utilisant une quantité de cobalt beaucoup plus petite. Dans le cas où la quantité utilisée était 0,0225 partie de naphthénate de cobalt et une partie de Permek N, le nombre des points par défaut de scintillement tombait à zéro quand 0,25 partie d'acétyl acétone était utilisée. Bien que l'acétyl acétone était utilisé en quantité de 0,5 partie et une partie respectivement, le nombre des défauts par points de scintillement était trouvé entre trois et quatre. Mais à cet égard, il y avait des défauts (cavités, fragments de verre collés et autres) sur la plaque frontale et la plaque de sécurité du tube à rayons cathodiques et par conséquent, une erreur de plusieurs défauts peut se trouver.

A la cuisson avec le peroxyde de cyclohexanone, ou à la cuisson par addition de ferrocène et de Nyper BMT, le nombre des défauts par points de scintillement pourrait être réduit par l'addition d'acétyl acétone comme agent chélateur.

Exemple 2.

Le F-73M (nom commercial) a été utilisé comme résine de polyester non saturé, à laquelle a été additionné du Permek N comme catalyseur (nom commercial) et du naphthénate de cobalt comme accélérateur, ou du Nyper BMT comme catalyseur (nom commercial) et du ferrocène comme accélérateur, puis avec une autre addition

de 1% d'agent antistatique et 0,25% d'acétyl benzoyl-
méthane comme agent chélateur. Les compositions rési-
neuses respectives ont été utilisées pour réaliser des
tubes à rayons cathodiques à protection feuilletée contre
5 l'implosion et le nombre des défauts par points de scin-
tillement a été mesuré.

Les résultats des mesures sont indiqués dans
le tableau 2.

Tableau 2

10	Agent antistatique	1%	1%
	Accélérateur	ferrocène	naphténate de cobalt
		0,125%	0,225%
	Catalyseur	Nyper BMT	Permek N
15		1%	1%
	Nbre de défauts par points de scin- tillement	10	0

20 Il apparait sur le tableau 2 que lorsque 0,25
partie d'acétylbenzoyl méthane, une partie de Permek
N et une partie d'agent antistatique ont été additionnées
à la résine contenant 0,0225 partie de naphténate de
cobalt, le nombre des défauts par points de scintillement
25 était nul.

Exemple 3.

Le nombre des défauts par points de scintille-
ment a été déterminé pour une composition résineuse con-
sistant en une résine de moulage CDT-3000P (contenant
30 un accélérateur qui est une résine de polyester non satu-
rée de type souple) pour tubes d'affichage fabriqués
par Hitachi Chemical Co., Ltd, 0,25 partie d'acétyl-
acétone et une partie d'un agent antistatique. Par
comparaison, le nombre des défauts de la résine ne con-
35 tenant pas d'acétylacétone a également été contrôlé.

Les résultats apparaissent dans le tableau ci- après.

Tableau 3

5	Catalyseur	CDT-3 (nom commercial)	CDT-3 (nom commercial)
		1%	1%
	Additifs	Non	Acétylacétone
			0,25%
10	Nbre des défauts par scintillement	Plus de 100	

Dans l'exemple 3, l'addition d'acétylacétone comme agent chélateur amène à zéro le nombre des défauts par point de scintillement.

15 Le tableau 4 montre la relation entre la composition résineuse et le temps de cuisson.

20 Les résines de polyester non saturées utilisées étaient F-73M (nom commercial) et F-73MB (nom commercial) additionné de naphtéate de cobalt comme accélérateur, tous deux fabriqués par Showa High Polymer Co., Ltd.

25

30

35

Tableau 4

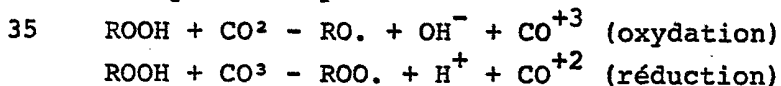
	Résine	Acétyl acétone	Permek N	Agent antista- tique	Temp. de crête exother- mique	Temps tot. jusqu'à temp. crête exother- mique
5						
1	F-73MB contenant 0,0225% de naphtané- nate de cobalt	-	1%	4%	71,4°C	71 mn
10						
2	F-73MB contenant 0,0225% de naphténate de cobalt	-	1%	1%	77,0	77
15						
3	F-73MB contenant 0,225% de naphténate de cobalt	0,25%	1%	4%	73,4	110
20						
4	F-73MB contenant 0,225% de naphténate de cobalt	0,25%	1%	1%	74,7	110
5						
25	F-73MB contenant 0,225% de naphténate de cobalt	0,25%	1,5%	1%	81,2	95
6						
30	F-73MB contenant 0,225% de naphténate de cobalt	0,25%	2%	1%	93,5	86
7						
35	F-73MB + contenant 0,045% de naphténate de cobalt	0,25%	1%	1%	78,6	98
8						
8	F-73M + contenant 0,1% de naphténate de cobalt	0,25%	1%	1%	85,96	87

Note : 500 g de résine ont été prélevés dans un bécher et mélangés avec les additifs nécessaires, puis le nombre des défauts a été mesuré dans un bain d'eau isothermique à 45°C.

5 La raison pour laquelle les défauts par points de scintillement sont réduits par l'addition d'acétyl-acétone ou d'acétylbenzoyléméthane n'est pas connue. Il semble que cela résulte du fait que les substances formant des points de scintillement sont converties en
10 des composés complexes par réaction avec la dicétone, et par conséquent, combinés avec la résine. Etant donné que les défauts par points de scintillement sont produits même en utilisant des accélérateurs autres que des composés à base de cobalt, par exemple des composés de vanadium,
15 d'ium, il est supposé que des impuretés comme de l'eau produite par la réaction redox provoquent des défauts par points de scintillement. En ce qui concerne la cuisson, la réaction progresse plus lentement, comme le montre le tableau 4 quand de l'acétylacétone est additionné,
20 avec pour tendance que le nombre des défauts par points de scintillement est plus petit pour une plus basse vitesse de réaction.

 Le nombre des défauts par points de scintillement dépend de la quantité de cobalt utilisée comme accélérateur et augmente aux plus grandes vitesses de réaction,
25 et diminue aux plus basses vitesses de réaction de sorte qu'il faut considérer que les défauts par points de scintillement sont des défauts hétérogènes produits par le cobalt. Les défauts par points de scintillement sont
30 décrits plus avant ci-après.

 Le mécanisme de production de radicaux à partir du peroxyde de méthyl-éthyl-cétone et de l'accélérateur au cobalt est considéré comme étant basé sur la réaction ci-après d'oxy-réduction à transfert d'électrons :



Le cobalt sert à décomposer répétitivement le peroxyde, sans consommation, pourvu qu'il puisse subir l'influence des impuretés et des additifs. Par exemple, si de l'eau est présente, la réaction suivante se produit pour gêner la cuisson :



Il en résulte que $\text{Co}(\text{OH})_3$ est formé pour produire des défauts par points de scintillement noirs et que $\text{Co}(\text{OH})_2$ produit des défauts par points de scintillement rose-rouge. A la fin de la polymérisation, la formation de H_2O est possible et elle peut se dissoudre dans la résine si elle est en petites quantités. Mais si la résine liquide est soumise à des vibrations ou une agitation ultra-sonore pendant une longue période, décomposant ainsi la résine d'alkyde saturée, il faut considérer que de grandes quantités d'eau sont produites, produisant éventuellement des défauts par points de scintillement.

Par ailleurs, si de l'acétylacétone est additionné, des composés chélateurs sont formés, comme bi-acétylacétone de cobalt $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ et di-aqua-bi-acétylacétone de cobalt $\text{Co}(\text{AcAc})_2 (\text{H}_2\text{O})_2$. Ces composés chélateurs servent d'initiateurs de polymérisation. En raison de la dissolution de ces composés chélateurs dans l'eau, aucun défaut apr point de scintillement n'est produit. L'acétyl benzoylémthane est également converti en composés chélateurs avec des effets similaires.

Il apparaît ainsi, que, selon l'invention, des agents chélateurs sont additionnés à des compositions résineuses de polyester non saturées comprenant des promoteurs de réaction organométalliques et des peroxydes organiques comme catalyseurs, de sorte que les composés chélateurs sont produits à la fin de la réaction et sont dissous dans la résine. Si ces résines sont utilisées comme des résines adhésives, aucun défaut par point de scintillement n'est produit dans la fabrication des

tubes à rayons cathodiques à protection feuilletée contre l'implosion. Ces résines conviennent particulièrement à l'utilisation dans des tubes d'images de haute résolution comme des tubes d'affichage.

5 Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art au mode de réalisation décrit et illustré à titre d'exemple nullement limitatif sans sortir du cadre de l'invention.

10

15

20

25

30

35

REVENDICATIONS

1. Tube à rayons cathodiques du type comportant une enveloppe (1) avec une plaque frontale (2) et une plaque de sécurité (4) fixée sur la surface avant de la plaque frontale par une couche intermédiaire (3) et une composition résineuse adhésive cuite, tube caractérisé en ce que ladite composition résineuse adhésive consiste en une résine d'alkyde non saturée obtenue à partir d'un acide di-carboxylique non saturé et d'un alcool di-hydrique, un monomère polymérisable capable de dissoudre la résine d'alkyde non saturée, un peroxyde organique comme catalyseur, un composé organo-métallique comme accélérateur et un agent chélateur pour le métal dans le composé organo-métallique accélérateur.

2. Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère polymérisable est un monomère de styrène, ledit peroxyde organique étant choisi dans le groupe comprenant le peroxyde de méthyl-éthyl-cétone et le peroxyde de cyclohexanone et ledit composé organo-métallique étant un naphtéenate de cobalt.

3. Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit composé chélateur est 1,3-dicétone.

4. Tube selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite 1,3-dicétone est utilisée dans une plage de 0,05 à 3,0% en poids de résine.

5. Tube selon la revendication 3, caractérisé en ce que la 1,3-dicétone est de l'acétylcétone ou de l'acétylbenzoylméthane.

30

35

