

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 479 253

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 06266**

(54) Ecran luminescent et procédé de préparation de cet écran.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 09 K 11/465; G 09 F 13/20.

(22) Date de dépôt..... 30 mars 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 31 mars 1980, n° 136 144.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 2-10-1981.

(71) Déposant : Société dite : EASTMAN KODAK COMPANY, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Chen-i Lu.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Marc Delaire, département des brevets et licences Kodak-Pathé,
30, rue des Vignerons, 94300 Vincennes.

1 .

L'invention est relative à un écran luminescent utilisable notamment comme écran renforçateur radiographique et au procédé de fabrication de ce dernier.

On sait préparer des écrans luminescents en couchant sur un support 5 une composition contenant des particules d'un agent luminescent, un liant polymère et un solvant, puis en séchant la couche pour éliminer le solvant et obtenir une couche, adhérant au support, formée de particules d'agent luminescent dispersées dans le liant. On connaît un grand nombre de substances polymères utilisables comme liant des particules d'agent 10 luminescent. On peut citer par exemple le butyral polyvinyle décrit au brevet des Etats Unis d'Amérique 3 043 710, les résines de polyamide décrites au brevet des Etats Unis d'Amérique 3 300 310, des copolymères d'acide acrylique et d'acrylate d'alkyle décrits au brevet des Etats Unis d'Amérique 3 300 311, des polycarbonates décrits aux brevets des 15 Etats Unis d'Amérique 3 617 285 et 3 712 827 et des polyuréthannes élastomères décrits au brevet des Etats Unis d'Amérique 3 743 833. Un procédé classique pour la préparation d'un écran luminescent consiste à utiliser un solvant organique pour former une dispersion d'un agent luminescent et d'un liant et à sécher à température ambiante ou à température élevée 20 la couche formée à partir de cette dispersion pour faire évaporer le solvant. Cependant, on peut aussi utiliser des systèmes aqueux comme c'est le cas pour les copolymères solubles dans l'eau décrits aux brevets des Etats Unis d'Amérique 3 300 311 et 3 776 754. Ces brevets décrivent un procédé de fabrication d'écrans pour tubes de télévision en couleurs 25 suivant lequel on utilise un rayonnement corpusculaire pour réticuler des plages déterminées d'une couche, réticulable par action du rayonnement, obtenue par couchage d'une composition aqueuse contenant un liant et un agent luminescent.

Les procédés connus permettant la fabrication d'écrans luminescents 30 qui comprennent une couche de particules d'agent luminescent dispersées dans un liant polymère, présentent des inconvénients importants qui limitent l'utilisation de ces écrans. Ainsi les couches d'agent luminescent obtenues n'adhèrent pas convenablement au support ou bien, lorsque l'adhérence est suffisante, la cohésion est insuffisante. Par suite de 35 la fragilité de certains liants, l'écran ne présente pas toujours une souplesse et une résistance aux craquelures convenables. La sensibilité radiographique de l'écran luminescent peut se trouver diminuée par les effets nuisibles du liant ou bien par le fait que le liant n'accepte

pas des quantités importantes de particules d'agent luminescent. Les couches d'agent luminescent ont souvent une courte durée de vie et peuvent se salir facilement ; c'est pourquoi il peut être essentiel d'avoir une surcouche protectrice. D'autre part, comme la planéité de l'écran n'est pas toujours parfaite, il peut être souhaitable d'avoir une couche empêchant l'incurvation. Ces couches supplémentaires augmentent d'une manière importante le coût du produit et compliquent la fabrication. Les écrans luminescents ont aussi une stabilité dimensionnelle insuffisante, se décolorent par vieillissement et leurs propriétés se modifient d'une manière importante en fonction des variations de température et/ou d'humidité. De plus, de nombreux écrans luminescents nécessitent des procédés de fabrication qui sont souvent trop lents ou difficiles à mettre en oeuvre et qui parfois nécessitent l'utilisation de solvants toxiques et dangereux que l'on doit ensuite faire évaporer en quantité importante.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 188 449 décrit un écran luminescent amélioré qui présente un ensemble tout à fait souhaitable de propriétés que n'ont pas les écrans connus jusqu'ici. Le procédé de formation d'un tel écran luminescent consiste (1) à appliquer sur un support une composition réticulable par action d'un rayonnement, qui comprend une suspension de particules d'agent luminescent finement divisées dans une composition liquide visqueuse qui contient un premier composé pouvant être réticulé par action d'un rayonnement pour former une matrice polymère réticulée enrobant les particules d'agent luminescent et un deuxième composé que l'on peut éliminer par évaporation pour former des vides dans la matrice, (2) à soumettre la couche obtenue à un rayonnement approprié pour réticuler le premier composé et former une matrice polymère réticulée enrobant les particules d'agent luminescent, et (3) à faire évaporer le deuxième composé pendant ou après l'exposition au rayonnement, pour créer des vides dans la matrice. Les écrans préparés par ce procédé constituent une avance importante par rapport à ce qui était connu. Cependant, ils présentent certains désavantages importants qui ont limité leur utilisation. Ainsi, la couche d'agent luminescent réticulable par action d'un rayonnement n'est pas soluble dans les solvants communs, ce qui rend difficile de récupérer l'agent luminescent des déchets résultant du couchage et cela augmente d'une manière importante le coût de fabrication.

La présente invention a pour objet des écrans luminescents qui possèdent l'ensemble des propriétés avantageuses des écrans décrits au brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 188 449 et dont la couche d'agent luminescent

présente une meilleure solubilité dans les solvants communs, ce qui facilite la récupération de l'agent luminescent des déchets résultant du couchage.

Les écrans luminescents selon l'invention comprennent un support et 5 une couche de particules finement divisées d'un agent luminescent dispersées dans une matrice polymère réticulée contenant des vides. La couche d'agent luminescent est formée à partir d'une composition qui comprend une suspension de particules finement divisées d'un agent luminescent dans une composition de couchage liquide qui contient un premier constituant qui a été traité pour former une matrice polymère réticulée enrobant les particules de l'agent luminescent et un deuxième constituant qui a été éliminé par évaporation pour former des vides dans la matrice.

Le premier constituant est thermodurcissable et comprend un polymère non saturé réticulable, un monomère acrylique polymérisable, un élastomère 15 thermoplastique polyuréthane et un initiateur de polymérisation activable par la chaleur.

Le procédé de formation des écrans luminescents selon l'invention consiste à chauffer la couche d'agent luminescent pendant une durée et à une température suffisantes pour durcir le premier constituant, formant 20 ainsi une matrice polymère, et pour faire évaporer le deuxième constituant pour créer des vides dans la matrice.

Les écrans luminescents obtenus par ce procédé sont très résistants aux craquelures et au pelliculage car l'adhérence et la cohésion de la couche sont excellentes. Ces écrans présentent une excellente stabilité 25 dimensionnelle ; ils sont résistants aux variations de température et d'humidité et à la décoloration par vieillissement. Ces écrans ont une longue durée de vie et sont résistants à l'abrasion, si bien qu'une couche protectrice n'est pas nécessaire ; ils ont une bonne planéité, ce qui élimine la nécessité d'une couche empêchant l'incurvation. Ces écrans possèdent une sensibilité radiographie élevée (la sensibilité particulière obtenue dépendant naturellement de l'agent luminescent utilisé) et 30 permettent d'obtenir des images d'un contraste et d'une netteté excellentes. Le procédé de fabrication de ces écrans est relativement simple, rapide et peu coûteux et ne nécessite pas l'utilisation de solvants toxiques et 35 dangereux. De plus, il est facile de récupérer l'agent luminescent des déchets provenant du couchage pendant la fabrication car la couche de l'agent luminescent est soluble dans des solvants communs non coûteux.

Pour préparer les écrans luminescents selon l'invention, on peut utiliser différentes substances dont le choix dépend des techniques de fabrication utilisées et des propriétés spécifiques qui sont de la plus grande importance pour l'utilisation particulière envisagée de l'écran.

- 5 Différents procédés de couchage et de traitement thermique conviennent pour la réalisation de l'invention. En ce qui concerne les vides à créer dans la couche contenant l'agent luminescent, on peut en contrôler la formation par le choix d'une quantité appropriée de composés pouvant s'évaporer. Cette liberté d'utilisation d'un grand nombre de substances
10 et de techniques particulières pour la réalisation de l'invention, constitue un avantage important.

Comme support des écrans luminescents, on peut utiliser diverses substances, par exemple du papier, du papier enduit d'une couche de sulfate de baryum, du papier enduit de polymère, par exemple du papier enduit d'une couche de polyéthylène, une feuille métallique telle qu'une feuille d'aluminium ou un laminé papier-feuille métallique. On peut aussi utiliser, comme support, un film polymère formé par exemple d'acétate de cellulose, de propionate de cellulose, d'acéto-propionate de cellulose, d'acéto-butyrate de cellulose, de polyéthylène, de polystyrène, de poly-
20 chlorure de vinyle, de polyméthacrylate de méthyle, de copolymère d'acéto-chlorure de vinyle, de polypropylène, de polyacétals vinyliques, de polycarbonates, de polysulfones, de polyéthersulfones, de polyimides, de polyamides ou de polyesters. On peut utiliser particulièrement des supports en polytéraphthalate d'éthyléneglycol. L'épaisseur du support peut être de
25 1'ordre de 100 μm à environ 380 μm et, de préférence, de l'ordre de 127 μm à 178 μm .

Les agents luminescents que l'on utilise pour former les écrans luminescents sont des substances bien connues. On peut utiliser par exemple du tungstate de calcium, du sulfate de baryum et de plomb, du sulfure de zinc et de cadmium, du silicate de baryum activé par du plomb, du sulfate de strontium activé par du plomb, de l'oxyde d'yttrium activé par du gadolinium, du sulfate de strontium et de baryum activé par de l'euroium, du sulfate de baryum et de plomb activé par de l'euroium, du vanadate d'yttrium activé par de l'euroium, de l'oxyde d'yttrium activé par de l'euroium, du phosphate de baryum activé par de l'euroium, de l'oxy-sulfure de gadolinium activé par du terbium, de l'oxysulfure de lanthane activé par du terbium, du gallate de magnésium, etc. On peut aussi utiliser des mélanges de deux ou plus de ces agents luminescents. On utilise ces agents luminescents sous forme de particules finement divisées dont

la dimension moyenne est de préférence de 1 μm à 100 μm et plus particulièremenr de 6 μm à 18 μm environ.

Pour préparer les écrans luminescents, on applique sur un support une suspension de particules finement divisées d'un agent luminescent dans 5 une composition liquide visqueuse, comme on le décrira ci-après. La composition de couchage doit avoir une viscosité suffisante pour maintenir en suspension les particules d'agent luminescent et cependant telle qu'elle permette un couchage facile, à vitesse élevée, d'une couche d'une épaisseur uniforme. La viscosité optimale dépend naturellement de nombreux facteurs, tels que le procédé de couchage, la densité et la dimension des particules d'agent luminescent. La viscosité peut être de 500 mPl à 10 30 000 mPl environ, à température ambiante, et plus particulièrement de 5000 mPl à 15 000 mPl environ. L'épaisseur de la couche à l'état humide peut varier d'environ 50 μm à 635 μm environ et plus particulièrement 15 entre 76 μm et 300 μm environ. Les épaisseurs des couches d'agents luminescents, à l'état sec, préparées par le procédé selon l'invention, ne sont pas très différentes de celles qui sont mesurées à l'état humide car le traitement thermique transforme tout le liant en une matrice polymère et le seul composé qui est éliminé de la couche est le composé générateur 20 de vides.

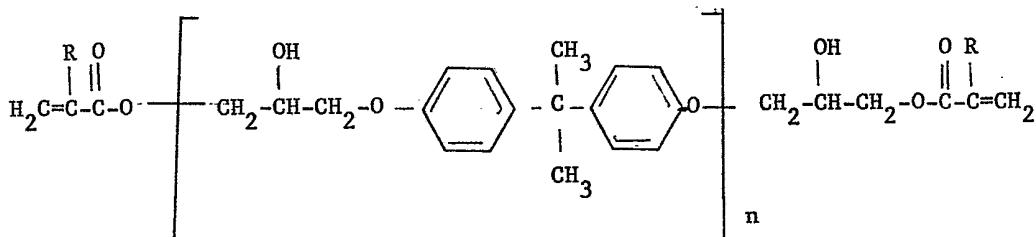
On peut utiliser différents procédés pour appliquer sur le support une couche de la suspension des particules d'agent luminescent. On peut utiliser par exemple un procédé de couchage à la lame d'air, par rouleau, par gravure, par extrusion, par ménisque, un procédé de couchage au rideau, le couchage au moyen d'une barre enveloppée d'un fil en hélice, etc.

Un premier élément essentiel du constituant thermodurcissable, qui se trouve dans la composition de couchage, est un polymère non saturé réticulable. Un grand nombre de ces substances est connu. On utilise, dans 30 la présente description, les termes "polymère non saturé réticulable" pour toutes ces substances y compris les oligomères et les hauts polymères. Des polymères non saturés utilisables, comprennent des époxy diacrylates, des polyesters non saturés, des composés acryliques non saturés, des polybutadiènes non saturés, des polyuréthannes modifiés par des 35 groupements acryliques non saturés, des polythioéthers modifiés par des groupements acryliques non saturés, des glycols et des polyols comprenant des groupes acryliques, des polybutadiènes portant des groupes acryliques terminaux non saturés, des polymères de butadiène et d'acrylonitrile, etc. Des polymères particulièrement utilisables sont, par exemple, des résines

époxy dérivées d'épichlorohydrine et de bisphénol A qui ont réagi avec un acide acrylique ou un acide méthacrylique pour former des groupes terminaux acrylate ou méthacrylate aux deux extrémités de la chaîne époxy. On peut utiliser des polymères analogues préparés à partir de résines époxyde novolaque (résines époxy solubles et fusibles formées par condensation d'un phénol et d'un aldéhyde en milieu acide). D'autres polymères utilisables sont des polyesters de bisphénol A et d'acide fumarique et une résine époxy dérivée d'épichlorohydrine et de bisphénol A modifié par du di-(hydroxypropylacrylate-anhydride). Dans la composition thermodurcissable, on peut utiliser des oligomères au lieu des polymères mentionnés précédemment ou bien en association avec ces polymères ; on peut utiliser par exemple un oligomère de diacrylate de polyoxyéthylène.

Des polymères utilisables pour préparer des compositions de couchage sont décrits dans de nombreux brevets, par exemple aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 367 992, 3 551 235, 3 554 886 et 3 558 387.

Des compositions de couchage, particulièrement appropriées à la préparation d'écrans luminescents selon l'invention, sont celles qui comprennent une résine époxy acrylée. Ces résines bien connues sont décrites dans des brevets, par exemple dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 661 576, 3 673 140, 3 713 864 et 3 772 062 et dans le brevet anglais 1 375 177. Des résines de ce type caractéristiques sont celles qui dérivent des bisphénols. Suivant un mode préféré de réalisation de l'invention, on utilise une résine époxy acrylée qui est un produit de réaction d'épichlorohydrine, de bisphénol A et d'un monomère acrylique et qui correspond à la formule suivante :



où R est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et n est un nombre de 1 à 20. Ces produits de réaction sont des liquides relativement visqueux, lorsque n est faible (par exemple de 1 à 3) et leur viscosité augmente avec la valeur de n ; ce sont des solides lorsque n est élevé (par exemple de 10 à 20).

D'autres polymères réticulables non saturés particulièrement utilisables pour former la matrice polymère selon l'invention sont ceux qui appartiennent à la classe des résines uréthane acrylé. Ces substances

sont décrites par exemple aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 509 234, 3 600 539, 3 694 415, 3 719 638 et 3 775 377 et au brevet anglais 1 321 372. On peut utiliser ces résines seules ou en combinaison avec des résines d'une autre classe comme les résines époxy acrylés.

5 Un deuxième composé essentiel du constituant thermodurcissable de la composition de couchage est un monomère acrylique polymérisable. Ces monomères sont des liquides de viscosité relativement faible. Lors de l'étape de durcissement par action de la chaleur, ces monomères et le polymère non saturé réticulable, sont transformés en une matrice polymère 10 réticulée solide. Comme ces monomères ont tendance à être plus réactifs que les polymères non saturés réticulables, ils servent à augmenter la vitesse de polymérisation et de réticulation. Des monomères acryliques utilisables comprennent des monomères monofonctionnels et polyfonctionnels. Des monomères acryliques monofonctionnels utilisables sont par exemple 15 des esters acryliques et méthacryliques tels que l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de cyclohexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, etc.

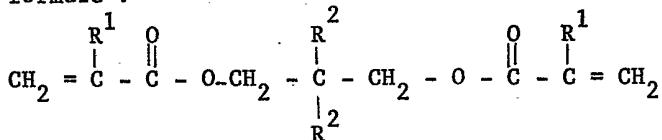
Des exemples de monomères acryliques polyfonctionnels comprennent :

- le diacrylate de néopentylglycol,
- le triacrylate de pentaérythritol,
- le diacrylate de 1,6-hexanediol,
- le triacrylate de triméthylolpropane,
- le diacrylate de tétraéthylène glycol,
- le diacrylate de 1,3-butylène glycol,
- le triméthacrylate de triméthylolpropane,
- le diméthacrylate de 1,3-butylène glycol,
- le diméthacrylate d'éthylène glycol,
- le tétraacrylate de pentaérythritol,
- le diméthacrylate de tétraéthylène glycol,
- le diméthacrylate de 1,6-hexanediol,
- le diacrylate d'éthylène glycol,
- le diacrylate de diéthylène glycol,
- le diacrylate de glycérol,
- le triacrylate de glycérol,
- le diacrylate de 1,3-propanediol,
- le diméthacrylate de 1,3-propanediol,
- le triméthacrylate de 1,2,4-butanetriol,

le diacrylate de 1,4-cyclohexanediol,
 le diméthacrylate de 1,4-cyclohexanediol,
 le diacrylate de pentaérythritol,
 le diméthacrylate de 1,5-pentanediol, etc.

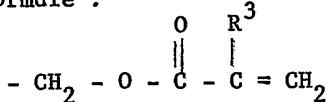
Des monomères acryliques polyfonctionnels préférés sont ceux de

formule :



où chaque R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 ou 2 atomes de carbone,

chaque R² représente un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical de formule :



5 où R³ est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 ou 2 atomes de carbone.

Le troisième composé essentiel du constituant thermodurcissable de la composition de couchage selon l'invention est constitué par un élastomère thermoplastique polyuréthane. Ces élastomères sont des substances 10 bien connues. Elles comprennent des polyuréthanes basés sur des polyesters et des polyuréthanes basés sur des polyéthers. Les premiers sont préparés à partir d'un diol, comme le 1,4-butanediol ou le 1,6-hexanediol, un diacide comme l'acide adipique, et un diisocyanate comme le diisocyanate de toluène ou de 4,4'-diphénylméthane. Les seconds sont préparés 15 à partir d'un polyéther, comme un polyéther dérivé de l'oxyde d'éthylène ou de propylène, et d'un diisocyanate. On peut utiliser des diisocyanates aliphatiques ou aromatiques pour la préparation des élastomères thermoplastiques polyuréthane. Des détails sur des élastomères utilisables dans la composition de couchage selon l'invention sont donnés au brevet 20 des Etats-Unis d'Amérique 3 743 833.

Des élastomères thermoplastiques polyuréthane, disponibles dans le commerce et que l'on peut utiliser dans les compositions selon l'invention, comprennent ceux vendus sous la dénomination "Estane" par B.F. Goodrich Chemical et sous la dénomination "Permuthane" par Permuthane Division of 25 Beatrice Foods Company.

Les élastomères thermoplastiques polyuréthane sont utilisables en petites quantités dans la composition de couchage. Ils améliorent la

souplesse et la solidité de la couche durcie et fournissent des sites pour l'extraction par des solvants pendant le procédé de récupération de l'agent luminescent. On pense qu'ils existent dans la couche durcie sous forme d'une "dispersion à structure microscopique désordonnée". Par suite de leur présence, la couche durcie est soluble dans des solvants communs peu coûteux, comme le chlorure de méthylène ou la méthyléthylcétone. Par contre, les couches d'agent luminescent réticulées par action d'un rayonnement qui sont décrites au brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 188 449 ne sont pas solubles dans ces solvants, ce qui rend difficile la récupération de l'agent luminescent des déchets de fabrication par des techniques de récupération peu coûteuses et pratiques.

Le quatrième composé essentiel du constituant thermodurcissable de la composition de couchage selon l'invention est un initiateur de polymérisation activable par la chaleur.

Des initiateurs utilisables comprennent des composés azo, peroxyde, peracétate et percarbonate. On préfère les initiateurs azo car ils permettent la formation de couches durcies sans caractéristiques indésirables, comme la fragilité. Des initiateurs azo utilisables comprennent, par exemple :

Le 2,2'-azobis(isobutyronitrile)

Le 2,2'-azobis(2,4-diméthyl-4-méthoxyvaléronitrile)

Le 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile)

Le 1,1'-azobis(cyclohexanecarbonitrile)

Le 4,4'-azobis(acide 4-cyanovalérique)

Le 2-t-butylazo-2-cyanobutane

Le 1-t-butylazo-1-cyanocyclohexane

Le 2-t-butylazo-2-cyanopropane

Le 2-t-butylazo-2-cyano-4-méthoxy-4-méthylpentane

Le 2-t-butylazo-2-cyano-4-méthylpentane

Le bis(4-t-butylazo-4-cyano-valérate)d'éthylène

Le 4-(4-t-butylazo-4-cyanovaléryloxy)-2-hydroxybenzophénone

Le 2-(t-butylazo)-isobutyronitrile

Le t-butylazoformamide

Le 2-t-butylazo-2-phtalimido-4-méthylpentane

Le 2-t-butylazo-2-thiophénoxy-4-méthylpentane

Le 2-t-butylazo-2,4-diméthoxy-4-méthylpentane

Le 2-t-butylazo-2-méthoxy-4-méthylpentane

Le 1-t-butylazo-1-méthoxycyclohexane

Le 1-t-butylazo-1-phénoxycyclohexane, etc.

Il est particulièrement important pour la réalisation de l'invention que la composition liquide visqueuse dans laquelle les particules d'agent luminescent se trouvent en suspension, contienne un agent générateur de vides, par exemple un solvant que l'on peut facilement faire évaporer.

5 Naturellement, cet agent générateur ne doit pas être réticulé par action de la chaleur et on doit pouvoir le faire évaporer pour créer des vides dans la matrice polymère. Ce doit être aussi une substance qui n'agit pas d'une manière nuisible sur les liants, par exemple par réaction chimique ; cet agent ne doit pas empêcher le couchage de la composition ou diminuer
10 l'adhérence de cette composition sur le support. Comme cet agent générateur de vides ne doit pas participer à la réaction de réticulation et devenir ainsi partie de la matrice, ce ne peut être une substance polymérisable ; par exemple, ce ne peut être un composé à insaturation éthylénique. L'agent générateur de vides doit être, de préférence, relativement volatil, de manière à faciliter la formation de vides. Cet agent peut, en outre, servir à solubiliser un ou plusieurs des composés qui forment la matrice polymère. On peut choisir l'agent générateur de vides parmi un grand nombre de substances qui présentent les caractéristiques précédentes. Les substances que l'on peut utiliser comme agent généra-
15 teur de vides comprennent des cétones comme l'acétone et la méthylethylcétone, des hydrocarbures comme le benzène ou le toluène ; des éthers comme le tétrahydrofurane, des alcools tels que le méthanol ou l'isopropanol, des alkanes halogénés comme le dichlorure d'éthylène ou le dichlorure de propylène, des esters comme l'acétate d'éthyle ou l'acétate
20 de butyle, etc. On peut utiliser, si on le désire, deux ou plusieurs solvants organiques comme agent générateur de vides. Cet agent est, de préférence, un liquide organique ayant un point d'ébullition compris entre 40°C et 85°C environ. On peut utiliser, si on le désire, comme agent générateur de vides, un solide qui se sublime ou se décompose sous
25 l'action de la chaleur. Ces substances solides doivent être utilisées sous forme très finement divisée. Des substances solides qui se subliment et qui peuvent créer des vides comprennent le camphre, le dioxyde de carbone solide, le pyrogallol, l'acide salicylique, le résorcinol, le phénol, etc. Des substances solides qui se décomposent sous l'action de la chaleur
30 et qui peuvent créer des vides comprennent l'acide p-hydroxybenzoïque, l'acide trihydroxybenzoïque, le bicarbonate de sodium, l'azobisisobutyronitrile, le benzène sulfonyl hydrazide, etc.

Par "vides", on entend des bulles de gaz de dimensions microscopiques.

Quand on parle d'évaporation des composés pour obtenir des vides, on englobe les procédés de sublimation et de décomposition d'un composé solide générateur de vides.

Outre les constituants essentiels c'est-à-dire l'agent luminescent,
 5 l'élément thermodurcissable pour former la matrice polymère réticulée solide et l'agent générateur de vides, on peut, si on le désire, ajouter d'autres composés à la composition de couchage. Ainsi, celle-ci peut contenir des agents régulateurs de viscosité comme la silice et des agents tensio-actifs qui facilitent la dispersion de l'agent luminescent comme
 10 des fluorocarbures, des silicones, des phosphates, des sulfates d'alkyl-arylpolyéther, etc.

Une composition de couchage particulièrement appropriée à la préparation des écrans luminescents selon l'invention est une dispersion d'un agent luminescent dans un milieu liquide formé d'un ester acrylique, d'une résine époxy acrylée, d'un élastomère thermoplastique polyuréthane, d'un initiateur azo et d'une cétone, en particulier, formé d'acrylate de butyle, d'une résine époxy acrylée de formule donnée précédemment dans laquelle n est un nombre de 10 à 15, d'un élastomère thermoplastique polyuréthane, de 2,2'-azobis(isobutyronitrile) et de méthyléthylcétone.

20 On durcit la couche appliquée sur un support en la chauffant pendant une durée et à une température suffisantes pour durcir le constituant thermodurcissable, obtenant ainsi une matrice polymère réticulée enrobant les particules d'agent luminescent, et pour évaporer le deuxième constituant pour créer des vides dans la matrice. Les conditions spécifiques
 25 du traitement thermique doivent tenir compte de la composition de couchage particulière utilisée et de l'épaisseur, à l'état humide, de la couche. Le traitement thermique peut avoir lieu de 50°C à 150°C environ pendant 5 mn à 30 mn environ, de préférence de 70°C à 120°C environ pendant 10 mn à 15 mn environ.

30 Lors du traitement thermique des écrans luminescents selon l'invention, le chauffage de la couche humide amorce en surface la polymérisation et/ou la réticulation et il en résulte la formation d'une sorte de croûte. Lorsque le chauffage continue, la polymérisation et/ou la réticulation a lieu à l'intérieur de la couche jusqu'à ce que pratiquement
 35 tout le liant se transforme en une matrice polymère. Pendant la formation de la matrice, l'agent générateur de vides s'évapore et il se forme des bulles dans la couche. La croûte et la viscosité élevée de la composition de couchage empêche la fuite, l'effondrement ou la fusion des bulles, mais le gaz diffuse jusqu'à la surface et passe dans l'atmosphère.

Ceci permet la formation de vides et il ne reste pratiquement plus d'agent génératrice de vides dans la couche. Celle-ci ne se contracte et ne s'effondre que peu ou pas du tout de telle sorte que la couche réticulée sèche à pratiquement la même épaisseur que la couche humide. Le pourcentage de 5 vides est facilement réglé à la valeur désirée par l'utilisation de quantités plus ou moins grandes d'agent génératrice de vides dans la composition de couchage. La quantité d'agent génératrice de vides utile peut varier et elle représente avantageusement de 2 % à 35 % environ de la masse totale de la composition de couchage et de préférence, de 5 % à 10 environ 15 %.

Il est souhaitable que la couche d'agent luminescent ait une épaisseur relativement faible car une couche épaisse peut entraîner une sensibilité radiographique plus faible et une moins bonne netteté d'image. Il est aussi souhaitable d'avoir une quantité importante d'agent luminescent 15 par unité de surface afin d'obtenir une sensibilité radiographique élevée. Pour cela, il est nécessaire que la quantité d'agent luminescent rapportée à la quantité du liant polymère soit élevée. Il est souhaitable que le rapport de ces quantités soit d'au moins 5/1 environ et plus particulièrement d'au moins 10/1 environ (en masse). Le procédé selon l'invention 20 peut être modifié pour utiliser de tels rapports agent luminescent/liant. Le titre en agent luminescent dans l'écran peut varier et il est avantageusement compris entre 1,08 environ par décimètre carré et de préférence, entre 3,2 g et 8,6 g environ par décimètre carré.

On peut faire varier les proportions dans lesquelles on utilise le 25 polymère non saturé réticulable, le monomère acrylique polymérisable, l'élastomère thermoplastique polyuréthane et l'initiateur de polymérisation activable par la chaleur. On obtient de bons résultats avec des compositions de couchage dans lesquelles le polymère non saturé réticulable représente de 7 à 15 % environ de la masse totale de la composition. 30 Le monomère acrylique polymérisable représente avantageusement de 0,1 à 1,5 partie en masse par partie en masse de polymère non saturé réticulable. On utilise l'élastomère thermoplastique polyuréthane en petites quantités, habituellement de 0,05 à 0,2 partie par partie en masse du polymère réticulable. En ce qui concerne l'initiateur de polymérisation, on obtient 35 habituellement des résultats satisfaisants en utilisant de 0,02 à 0,1 partie par partie en masse de polymère réticulable.

La quantité de vides présente dans la matrice polymère est un facteur important pour la réalisation de l'invention. Un pourcentage de vides en volume trop faible peut nuire à la sensibilité radiographique. D'autre part, un pourcentage de vides en volume trop élevé réduit la

solidité et la durée de vie de la couche et demande l'évaporation de quantités plus grandes d'agent générateur de vides et par conséquent une plus grande quantité d'énergie pour fournir la chaleur nécessaire. De préférence, la couche d'agent luminescent contient de 1 % à 20 % environ en 5 volume de vides et de préférence de 5 % à 15 % environ, et plus particulièrement environ 10 % de vides.

Les écrans luminescents selon l'invention sont particulièrement utilisables comme écrans renforçateurs radiographiques. On peut les utiliser en association permanente ou non avec des substances photographiques formatrices d'image. Dans une association non permanente, la couche d'agent luminescent de l'écran est maintenue au contact d'une couche formatrice d'image d'un produit photographique séparé. Dans une association permanente, l'écran et le produit photographique forme un produit photographique composite qui comprend un support, une couche d'agent luminescent et 15 une couche formatrice d'image. Une couche formatrice d'image caractéristique est une couche d'émulsion au gélatinohalogénure d'argent. Comme la couche d'agent luminescent est plane, lisse et souple, on peut obtenir un contact uniforme et intime entre les surfaces de l'écran et du produit photographique, ce qui est souhaitable dans des associations non permanentes. 20

Bien que ce ne soit pas habituellement nécessaire avec les écrans luminescents selon l'invention, on peut utiliser, si on le désire, des surcouches protectrices et des couches empêchant l'incurvation. De plus, si le support ne permet pas une adhérence appropriée de la couche d'agent 25 luminescent, on peut utiliser une couche substratum bien connue.

Suivant un mode de réalisation préféré de l'invention, on augmente la sensibilité radiographique de l'écran luminescent en utilisant un support réfléchissant au lieu d'un support transparent. Quand on utilise un support transparent, une partie de la luminescence émise par excitation de l'agent luminescent lors de l'exposition aux rayons X, traverse le support et n'expose pas le film photographique, ce qui diminue la sensibilité radiographique. Lorsque l'on utilise un support réfléchissant, par exemple du papier enduit de sulfate de baryum ou un film de polyester enduit d'une couche d'argent brillant, par exemple un film portant une 35 couche contenant 32 mg/dm^2 d'argent déposé électrolytiquement, la luminescence est réfléchie vers le film photographique, ce qui augmente l'exposition.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Pour la mesure du pourcentage en volume de vides dans la couche d'agent luminescent, on utilise le procédé suivant :

on pèse un échantillon (carré de 152 mm de côté) de l'écran luminescent et on mesure son épaisseur. On détermine le volume des vides en 5 retirant du volume total de l'écran le volume du support, de l'agent luminescent et du liant déterminé en utilisant la densité connue et le poids de chacun de ces éléments. On calcule le pourcentage de vides à partir de la valeur obtenue pour le volume des vides.

Pour mesurer la sensibilité radiographique des écrans, on utilise 10 le procédé suivant :

une association film photographique-écran, servant pour la comparaison, comprend un film Kodak X-OMATIC G 4510 placé entre deux écrans d'agent luminescent Kodak X-OMATIC. On prépare une deuxième association film photographique-écran en plaçant le même film entre deux écrans préparés par le procédé selon l'invention. On expose aux rayons X chacune de 15 ces associations dans les mêmes conditions d'irradiation, puis on traite les films exposés dans des conditions normales et on détermine la densité neutre. On attribue à l'écran X-OMATIC une sensibilité radiographique de 103. Pour évaluer la sensibilité radiographique de l'écran préparé selon 20 l'invention, on attribue une variation de la sensibilité radiographique de ± 1 pour chaque différence de $\pm 0,035$ de la densité neutre, comparée à l'écran témoin.

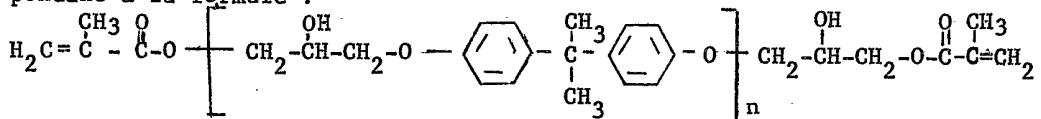
EXAMPLE 1 -

On prépare une composition de couchage à partir des composés suivants :

<u>Composés</u>	<u>Parties en masse</u>
Agent luminescent (1)	13
Résine époxy acrylée (2)	1,49
Acrylate de butyle	1,17
Méthyléthylcétone	0,85
Bénzoïne	0,035
Elastomère thermoplastique polyuréthane (3)	0,21
2,2'-azobis(isobutyronitrile)	0,07

(1) L'agent luminescent est constitué par du sulfate de strontium et de baryum activé par de l'europtium sous forme de particules finement divisées de dimension comprise entre 4 μm et 10 μm .

(2) La résine époxy acrylée est un produit de condensation d'épichlorhydrine et de bisphénol-A (rapport molaire 1,6:1) ayant réagi avec de l'acide méthacrylique pour former des groupes ester terminaux et correspondant à la formule :



où n est égal à environ 13.

(3) L'élastomère thermoplastique polyuréthane est le produit "Estane polyuréthane 5702" fabriqué par B.F. Goodrich Chemical Company.

On applique la composition sur un support de polytéraphthalate
d'éthyléneglycol d'une épaisseur de 178 µm pour obtenir une couche dont
l'épaisseur, à l'état humide, est de 300 µm.

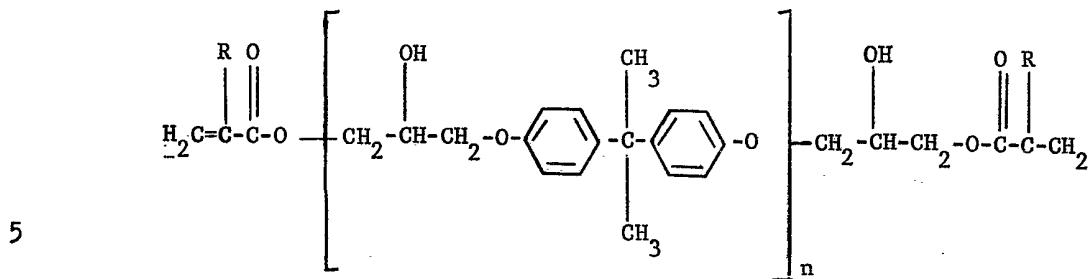
On sèche la couche d'agent luminescent pendant une nuit à température ambiante, puis on la durcit par chauffage à 80°C pendant 10 mn. La couche contient 19,5 % de vides, $6,2 \text{ g/dm}^2$ d'agent luminescent et la sensibilité radiographique est de 118.

On prépare un deuxième échantillon en appliquant la composition de couchage pour obtenir une couche ayant une épaisseur, à l'éthathumide, de 264 µm. On sèche la couche pendant une nuit à température ambiante, puis on la durcit par chauffage à 80°C pendant 10 mn. La couche contient 19,5 % de vides, $4,5 \text{ g/dm}^2$ d'agent luminescent et la sensibilité radiographique est de 107.

On a pu dissoudre facilement la couche d'agent luminescent de ces deux échantillons dans des solvants communs tels que le chlorure de

REVENDICATIONS

1. Ecran luminescent comprenant un support et une couche de particules finement divisées d'un agent luminescent dispersées dans une matrice polymère réticulée contenant des vides, la dite matrice étant formée à partir d'une composition de couchage liquide qui contient un premier 5 constituant qui a été traité pour former une matrice polymère réticulée enrobant les particules d' agent luminescent et un deuxième constituant qui a été évaporé pour créer des vides dans la matrice, caractérisé en ce que le premier constituant est thermodurcissable et comprend :
 - a) un polymère non saturé réticulable,
 - b) un monomère acrylique polymérisable,
 - c) un élastomère thermoplastique polyuréthane, et
 - d) un initiateur de polymérisation activable par la chaleur.
- 10 2. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que la couche d'agent luminescent contient de 1% à 20% environ de vides en volume.
- 15 3. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que la couche d'agent luminescent contient de 5% à 15% environ de vides en volume.
4. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que la couche d'agent luminescent contient environ 10% de vides en volume.
- 20 5. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que la dimension des particules d'agent luminescent est comprise entre 1 et 100 µm environ.
6. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent luminescent est du sulfate de strontium et de baryum activé à l'euroium.
- 25 7. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère non saturé réticulable faisant partie du premier constituant est une résine époxy acrylée.
8. Ecran conforme à la revendication 7, caractérisé en ce que le polymère non saturé réticulable est une résine époxy acrylée qui est un produit 30 de condensation de l'épichlorohydrine, de bis-phénol A et d'un monomère acrylique.
9. Ecran conforme à la revendication 8, caractérisé en ce que le polymère non saturé réticulable est une résine époxy acrylée de formule :

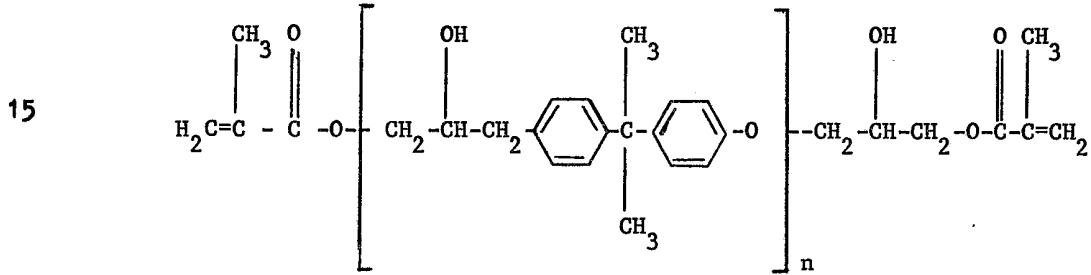


où :

R est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et

10 n est un nombre de 1 à 20.

10. Ecran conforme à la revendication 9, caractérisé en ce que le polymère non saturé réticulable est une résine époxy acrylée de formule :



20 où n est égal à 13.

11. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère acrylique polymérisable faisant partie du premier constituant est l'acrylate de butyle.

12. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'élastomère thermoplastique polyuréthane faisant partie du premier constituant est un polyuréthane basé sur un polyester.

13. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'élastomère thermoplastique polyuréthane est un polyuréthane basé sur un polyéther.

14. Ecran conforme à la revendication 12, caractérisé en ce que l'élastomère thermoplastique polyuréthane est un produit de réaction de 1,4-butane-diol, d'acide adipique et de diisocyanate de toluène.

15. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'initiateur de polymérisation activable par la chaleur, faisant partie du premier constituant est un initiateur azo.

- 35 16. Ecran conforme à la revendication 15, caractérisé en ce que l'initiateur de polymérisation est le 2,2'-azobis(isobutyronitrile).

17. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère

non saturé réticulable est un mélange d'une résine époxy acrylée et d'une résine uréthane acrylée.

18. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le deuxième constituant est un liquide organique ayant un point d'ébullition normal de 40°C à 85°C environ.
19. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le deuxième constituant est une cétone .
20. Ecran conforme à la revendication 19, caractérisé en ce que le deuxième constituant est la méthyléthylicétone.
- 10 21. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le support est un film de polyester.
22. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le support est du polytéraphthalate d'éthylène-glycol.
23. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le support 15 est un film de polyester enduit d'argent.
24. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le support est du papier enduit de sulfate de baryum.
25. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le titre en agent luminescent dans la couche est de 1,08 à 10,8 g par décimètre 20 carré de support.
26. Ecran conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'élastomère polyuréthane est uniformément réparti dans la matrice.
27. Procédé de fabrication d'un écran luminescent comprenant un support et une couche de particules finement divisées d'un agent luminescent 25 dispersées dans une matrice polymère réticulée comprenant des vides, consistant à appliquer sur un support une composition de couchage comprenant une suspension de particules finement divisées d'agent luminescent dans une composition liquide qui contient un premier constituant capable d'être traité pour former une matrice polymère réticulée enrobant les particules d'agent luminescent et un deuxième constituant capable d'être évaporé pour créer des vides dans la matrice, 30 caractérisé en ce que le premier constituant est thermodurcissable et comprend :
 - a) un polymère non saturé réticulable,
 - b) un monomère acrylique polymérisable,
 - c) un élastomère thermoplastique polyuréthane, et
 - d) un initiateur de polymérisation activable par la chaleur.
- 35 et en ce qu'on chauffe la couche pendant une durée et à une température

suffisantes pour durcir le premier constituant pour former une matrice polymère réticulée enrobant les particules d'agent luminescent et pour évaporer le deuxième consituant pour créer des vides dans la matrice.

28. Procédé conforme à la revendication 27, caractérisé en ce que le
5 chauffage à lieu pendant 5 mn à 30 mn à une température de 50°C à
150°C environ.

Numéro de publication 2479254

Date de saisie des renseignements 11/08/86
opérateur PAT
poste 3
nom du lot 3-030-11/08/86

Type de document A1

Existence d'un résumé NON

Nombre total de pages 19

Numéro 1ère page de revendications 11

Dernière page numérotée 12

Nombre de planches 6

Défauts :

