

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 481 515

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 08080

(54) Procédé de préparation d'un écran luminescent, notamment pour un tube cathodique.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 J 9/22, 29/18.

(22) Date de dépôt..... 23 avril 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 25 avril 1980, n° 143 765.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 44 du 30-10-1981.

(71) Déposant : RCA CORP., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Stanley Arthur Harper.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Armengaud Aîné,
3, av. Bugeaud, 75116 Paris.

La présente invention est relative à un procédé de préparation d'un écran luminescent, notamment pour un tube à rayons cathodiques, écran qui présente une adhérence remarquablement améliorée sur sa surface de support, lors de son traitement.

5 Lorsqu'on prépare un écran luminescent par le procédé photographique direct mettant en oeuvre une bouillie, comme décrit, par exemple, dans le brevet américain n° 3 406 068, une surface de verre, telle que la surface intérieure du panneau frontal en verre d'un tube image de télévision en couleur, est revêtue d'une bouillie aqueuse constituée d'un liant photosensibilisable
10 (photo-liant) et d'un photosensibilisateur pour ce liant, ainsi que de particules d'un matériau luminophore. Le revêtement luminophore-photo-liant est séché, puis exposé à une configuration lumineuse, par exemple au travers d'un masque perforé, afin de produire des régions de plus grande solubilité et des régions de solubilité inférieure dans le revêtement. Le revêtement exposé
15 est développé en enlevant les régions les plus solubles, par exemple par pulvérisation et/ou lavage du revêtement à l'eau, ou avec une solution aqueuse sous pression. L'adhérence des régions moins solubles du revêtement retenues sur la surface de verre est importante, et elle est particulièrement critique pendant l'étape de développement. La perte de seulement une petite
20 partie des régions moins solubles, devant constituer des portions de l'écran, se traduit par une mise au rebut de l'écran.

Il est connu que l'adhérence du revêtement sur une surface de verre propre peut être améliorée en appliquant sur la surface de verre un pré-revêtement très fin d'un matériau polymère soluble dans l'eau avant d'appliquer le revêtement. On pourra se reporter, par exemple, au brevet canadien n° 602 838, ainsi qu'au brevet américain n° 3 481 733. Dans un procédé typique, la surface d'un panneau de verre est lavée à l'aide d'une composition aqueuse de bifluorure d'ammonium, puis elle est rincée à l'eau désionisée, et enfin elle est à nouveau rincée avec une solution diluée d'alcool polyvinyle, selon une concentration d'environ 0,2 à 0,5 %, puis elle est séchée. En théorie, un pré-revêtement très mince, peut-être monomoléculaire, d'alcool polyvinyle, demeure sur la surface de verre, ce pré-revêtement améliorant l'adhérence d'un revêtement luminophore-photo-liant appliqué ultérieurement. On ne voit pas clairement les raisons pour lesquelles un tel

revêtement mince améliore l'adhérence d'un revêtement appliqué ensuite. Cependant, on a pu observer qu'un vieillissement d'alcool polyvinyle dans l'air à la température ambiante, ou une acidification de ce pré-revêtement à l'aide d'un acide minéral, améliorait encore l'adhérence du revêtement de 5 luminophore appliqué ensuite. Lorsqu'on désire obtenir des poids d'écran plus importants, dans un domaine de l'ordre de 4 à 6 mg de luminophore par cm^2 , on peut obtenir une adhérence améliorée en mettant en oeuvre un pré-revêtement lourd d'alcool polyvinyle sensibilisé au bichromate et exposé à la lumière, ou tout autre colloïde organique photosensible, avec ou sans 10 particules de luminophore. Un autre procédé, décrit dans le brevet américain n° 3 966 474, consiste à employer un pré-revêtement épais, adhérent, constitué essentiellement de particules polymères, organiques, insolubles dans l'eau, déposées de préférence à partir d'une émulsion aqueuse.

Il est de pratique courante de chauffer le revêtement et le support de 15 verre à une température de l'ordre de 50 à 55°C, lorsque le revêtement lumino-phore-photo-liant est en cours de séchage sur des machines automatiques ou semi-automatiques. Lorsque le revêtement sec est en cours d'exposition à la configuration lumineuse, la température du support de verre diminue sensiblement, jusqu'à environ 40 à 45°C. Cette façon d'opérer sera appelée ici 20 "procédé d'application à chaud". Il est souvent préférable de maintenir la température plus faible dans le support de verre, lors du séchage du revêtement et pendant son exposition, afin de réduire la consommation d'énergie et/ou d'améliorer le positionnement des régions moins solubles retenues du revêtement. Il s'est avéré pratique de développer un procédé d'application à 25 froid, selon lequel le revêtement est séché à des températures de l'ordre de 30 à 38°C, et est exposé à des températures allant de 25 à 33°C environ. Cependant, les pré-revêtements selon la technique antérieure ne sont pas efficaces pour améliorer l'adhérence du revêtement, dans le procédé d'application à froid, afin qu'elle soit comparable à celle obtenue par le procédé d'application à chaud. C'est là le but visé par la présente invention.

En conséquence, cette invention concerne un procédé qui consiste à déposer sur une surface de verre propre, et ensuite à sécher, une couche d'une solution aqueuse contenant de l'alcool polyvinyle et un composé zirconyle soluble dans l'eau, tel que du nitrate de zirconyle, afin de produire un

pré-revêtement. De préférence, la solution aqueuse contient d'environ 0,01 à 0,50 % en poids d'alcool polyvinyle, et environ 0,001 à 0,10 % en poids de composé zirconyle. Après dépôt du pré-revêtement, on dépose sur ce pré-revêtement un revêtement luminophore-photo-liant, et ensuite, le revêtement 5 est exposé à la lumière, puis développé par le procédé photographique direct à la bouillie, comme dans la technique antérieure.

En utilisant le pré-revêtement sur la surface de verre selon le procédé de l'invention, le revêtement déposé ensuite présente une adhérence améliorée sur la surface. On peut appliquer des revêtements de phosphore plus 10 épais et plus lourds, puis les exposer et les développer, sans perdre une quelconque partie de l'écran lors du développement. On peut utiliser soit le procédé d'application à froid, soit le procédé d'application à chaud.

Le procédé selon l'invention constitue un perfectionnement apporté au procédé photographique direct à la bouillie, pour réaliser un écran luminescent 15 sur un support de verre. Selon ce procédé, comme dans le procédé antérieur, on applique sur le support un pré-revêtement sur la surface de support, et ensuite une couche d'une bouillie aqueuse contenant des particules de luminophores, un liant tel que de l'alcool polyvinyle, et un photosensibilisateur, et on effectue ensuite le séchage.

20 Selon le procédé de l'invention, le pré-revêtement est produit en déposant sur la surface de verre, et ensuite en séchant, une solution contenant de l'alcool polyvinyle et un composé zirconyle. Le composé zirconyle peut être, par exemple, du chlorure de zirconyle ($ZrOCl_2$), du bromure de zirconyle ($ZrOBr_2$), ou du iodure de zirconyle ($ZrOI_2$). Le composé préféré est 25 le nitrate de zirconyle ($ZrO(NO_3)_2$). On peut utiliser des combinaisons de deux ou plus composés zirconyles. Le composé zirconyle peut présenter tout degré de pureté, à condition que les impuretés présentes n'interfèrent pas avec la fabrication de l'écran. L'alcool polyvinyle peut être de tout type employé antérieurement ou décrit dans la littérature comme approprié au dé- 30 pôt d'un pré-revêtement de supports de verre. Un alcool polyvinyle utile pour constituer un pré-revêtement présente généralement un degré d'hydrolyse compris entre 80 et 95 %. Parmi les alcools polyvinylques appropriés, on peut citer le "Vinol n° 540", commercialisé par la firme américaine "Air Products and Chemicals, Inc.", Allentown, Pa., E.U.A. La solution de

pré-revêtement aqueuse contient de 0,01 à 0,50 % en poids d'alcool polyvinyle, et de l'ordre de 0,001 à 0,10 % en poids de composé zirconyle par rapport au poids de la solution. Il est préférable que le poids sec de composé zirconyle soit compris entre 1 et 100 % du poids sec de l'alcool polyvinyle présent. La solution de pré-revêtement peut être déposée par tout procédé approprié, par exemple par pulvérisation ou écoulement de la solution sur la surface. Un procédé préféré consiste à orienter la surface de verre de façon qu'elle soit située vers le bas, et ensuite à faire s'écouler la solution de pré-revêtement en pluie sur la surface. Le pH de la solution de pré-revêtement est généralement compris entre 2,5 et 4,0.

Exemple -

On a donné ci-après, à titre non limitatif, un exemple spécifique d'une solution de pré-revêtement et d'un mode de mise en oeuvre préféré du procédé de l'invention.

15 On a préparé une solution de pré-revêtement comprenant en pourcentage, en poids de produits solides secs :

- Alcool polyvinyle (hydrolysé à 87 %) 0,10 %
- Nitrate de zirconyle 0,02 %
- Eau le solde

20 On a préparé des solutions aqueuses séparées d'alcool polyvinyle et de nitrate de zirconyle. Ensuite, la solution de zirconyle et de l'eau ont été mélangées en une fois à la solution d'alcool polyvinyle, tout en agitant lentement le mélange.

La surface interne d'un panneau de plaque frontale de verre 25V pour 25 un tube de télévision en couleur a été soigneusement nettoyée. Ensuite, on a appliqué la solution de pré-revêtement à la surface de verre propre, en orientant vers le bas la surface à revêtir, et ensuite en appliquant en pluie la solution, après quoi, on a laissé la surface s'égoutter. De préférence, le panneau est entraîné en rotation à une vitesse d'environ 30 tours/minute, autour d'un 30 axe qui est sensiblement normal à la surface et qui est incliné sur la verticale d'un angle ne dépassant pas environ 10°. Après dépôt de la solution de pré-revêtement, on a brièvement augmenté la vitesse de rotation du panneau jusqu'à une valeur de l'ordre de 110 t/min., pour éliminer la solution en excès. Ensuite, on a appliqué de la chaleur (infrarouge) et de l'air en écoule-

ment pour faire sécher le pré-revêtement. Le pré-revêtement et le panneau peuvent atteindre une température pouvant aller jusqu'à environ 35°C pendant l'étape de séchage.

Ensuite, la composition de revêtement est appliquée à la surface pré-revêture. La composition de revêtement comprend un mélange de particules de luminophores, un photo-liant, un photosensibilisateur pour le liant et de l'eau, une telle composition étant bien connue. Une composition de revêtement appropriée est sensiblement la suivante :

- particules de sulfure zinc-cadmium activé au cuivre et			
10 émettant de la lumière verte	292	grammes	"
- solution aqueuse à 10 % en poids d'alcool polyvinyle : (Vitol n° 540)	233	"	"
- solution aqueuse à 45 % en poids d'un copolymère acrylique	13	"	"
- solution aqueuse à 10 % en poids de bichromate de sodium	14	"	"
15 - eau désionisée	402	"	"

La composition de revêtement a été soigneusement mélangée, et la viscosité du mélange a été ajustée de façon à être située dans un domaine compris entre 20 et 50 centipoises. La composition de revêtement a été ensuite déposée par écoulement sur la surface pré-revêture, et elle a été 20 séchée, de façon à donner lieu à un revêtement sec contenant environ 4,0 mg/cm² de particules de luminophores. Le revêtement et le panneau peuvent atteindre une température allant jusqu'à 35°C, pendant le séchage du revêtement.

A ce stade du procédé, le panneau comporte un pré-revêtement sur sa surface interne, et un revêtement luminophore-photo-liant sur le pré-revêtement. Le masque perforé pour le panneau est ensuite introduit et mis en place sur les tiges de support prévues à cet effet, et l'ensemble du panneau ainsi constitué est positionné sur la plateforme d'une lanterne. De la lumière ultraviolette, émise par une source lumineuse de petite surface de la lanterne, est projetée au travers du masque, ce qui permet à une configuration lumineuse de tomber de façon incidente sur le revêtement, et donc de l'exposer. On enlève ensuite de la lanterne l'ensemble du panneau, et le masque est ôté du panneau. Le revêtement exposé est développé en le soumettant à une quantité turbulente de liquide aqueux, par exemple par pulvérisation ou lavage à l'eau (ou une solution aqueuse de développement) sous pression, afin d'enlever

les régions non exposées et les régions plus solubles sensiblement non exposées du revêtement, tout en conservant en place les régions exposées et moins solubles du revêtement.

Le procédé selon l'invention peut être utilisé pour imprimer toute configuration déterminée de particules (configuration de matériaux en particules) sur toute surface de support en verre. Les particules du revêtement peuvent être soit luminescentes, soit non luminescentes, elles peuvent absorber la lumière, ou bien elles peuvent être constituées de particules colorées en lumière réfléchie. Le procédé selon l'invention peut, en particulier, être utilisé pour imprimer des structures d'écran de visualisation des tubes cathodiques. Il peut, par exemple, être utilisé pour confectionner des structures d'écrans de points ou de lignes.

L'exemple indiqué ci-dessus illustre l'application du procédé selon l'invention à la production d'une structure d'écran (le champ émettant de la lumière verte) pour un tube image de télévision en couleur par le procédé photographique direct à la bouillie. De nombreuses compositions de revêtement appropriées à une application par le procédé à la bouillie sont indiquées dans le brevet américain n° 3 269 838. De préférence, la composition de revêtement est constituée d'un liant soluble dans l'eau qui est réticulable, sous forme insoluble, par rayonnement actinique en présence d'ions chrome hexavalents, d'un photosensibilisateur au bichromate soluble pour le liant et de particules de matériau devant donner la configuration voulue. Le liant peut être tout colloïde organique, tel que la gélatine ou la colle de poisson, mais, de préférence, on utilise un alcool polyvinyle. Le photosensibilisateur peut être constitué par tout bichromate soluble, par exemple du bichromate de sodium, du bichromate de potassium, ou du bichromate d'ammonium. Le photosensibilisateur peut être présent en des quantités allant de 2 à 20 % en poids environ par rapport au poids du liant présent.

Le revêtement est exposé sous une configuration de rayonnement actinique. Tout rayonnement actinique, tel que, notamment, des rayons lumineux visibles, des rayons lumineux ultraviolets, ou des rayons cathodiques, peut être utilisé. Bien que des portions du revêtement puissent être insolubilisées par le rayonnement actinique, les portions du revêtement insolubles peuvent ne pas adhérer suffisamment à la surface de support pour demeurer

en place durant l'étape de développement. Cette adhérence peut être améliorée par le procédé selon l'invention.

On peut évaluer l'adhérence du revêtement exposé d'une manière quantitative en utilisant le procédé dit "durée de développement". Par ce 5 procédé, chacun des revêtements exposés devant être soumis à des essais de contrôle est développé par pulvérisation d'eau, avec la même buse de pulvérisation, en utilisant la même pression de pulvérisation. La durée du développement nécessaire pour produire la première perte d'une région moins soluble du revêtement exposé constitue une mesure de l'adhérence du 10 revêtement sur le support de verre.

Le tableau I ci-après indique quelques données comparatives, donnant des durées de développement représentatives pour différents échantillons préparés par le procédé d'application à froid, selon lequel un support de verre reçoit un pré-revêtement d'une solution de pré-revêtement contenant 15 0,10 % en poids d'alcool polyvinyle, puis un revêtement de luminophore émettant de la lumière verte, qui a été séché à des températures d'environ 35°C, le revêtement séché étant ensuite exposé à une configuration de lumière ultraviolette à des températures de l'ordre de 31°C, puis développé par pulvérisation d'eau.

20 Les tableaux II et III indiquent quelques données comparatives, donnant des temps de développement comparatifs pour divers échantillons préparés respectivement par les procédés d'application à froid et d'application à chaud, dans lesquels un support de verre reçoit un pré-revêtement avec la solution de pré-revêtement indiquée contenant environ 0,10 % en 25 poids d'alcool polyvinyle, ce support recevant ensuite un premier revêtement comprenant un luminophore émettant de la lumière verte qui a été séché (à des températures d'environ 49°C pour le procédé d'application à chaud, et de l'ordre de 35°C pour le procédé d'application à froid), et le premier revêtement séché a été ensuite exposé à une configuration de 30 lumière ultraviolette (à des températures d'environ 40°C pour le procédé d'application à chaud, et de l'ordre de 31°C pour le procédé d'application à froid), puis développé par pulvérisation d'eau. Ensuite, le premier revêtement développé a reçu un second revêtement, comprenant un luminophore émettant de la lumière bleue, qui a été séché (à des températures de l'ordre

de 50°C pour le procédé d'application à chaud, et d'environ 35°C pour le procédé d'application à froid), et le second revêtement séché a été ensuite exposé à une configuration de lumière ultraviolette (à des températures d'environ 40°C pour le procédé d'application à chaud, et de l'ordre de 31°C pour le procédé d'application à froid), puis développé par pulvérisation d'eau. Les temps de développement indiqués dans les tableaux ci-après sont les temps de développement du second revêtement nécessaires pour produire la première perte de régions moins solubles à partir du second revêtement.

Chacun des tableaux I, II et III montre que le procédé selon l'invention produit sensiblement davantage de revêtements adhérents, par rapport aux procédés similaires utilisant des pré-revêtements selon la technique antérieure. Le tableau I montre que l'adhérence améliorée peut être obtenue avec un premier revêtement directement sur le pré-revêtement. Les tableaux II et III montrent que l'adhérence améliorée peut être réalisée à l'aide d'un second revêtement appliqué après le premier. Dans les essais indiqués dans les tableaux II et III, les régions moins solubles retenues des premier et second revêtements sont chacune sur le pré-revêtement, et ne se recouvrent pas.

Il demeure bien entendu que cette invention n'est pas limitée aux exemples de mise en oeuvre décrits ou représentés, mais qu'elle englobe toutes les variantes.

Tableau I

Procédé d'application à froid - Premier revêtement sur pré-revêtement		
Essai n°	Prérevêtement	Durée du développement jusqu'aux pertes initiales (secondes)
5	1 0,1 % d'alcool polyvinyle - pH environ 5,5	18
10	2 0,1 % d'alcool polyvinyle acidifié à pH 4,1	32
	3 0,1 % d'alcool polyvinyle, avec 0,002 % de nitrate de zirconyle (pH environ 4,1)	48
15	4 0,1 % d'alcool polyvinyle, acidifié à pH 3,65 avec de l'acide nitrique.	28
	5 0,1 % d'alcool polyvinyle, avec 0,005 % de nitrate de zirconyle (pH environ : 3,65)	73
20	6 0,1 % d'alcool polyvinyle acidifié à un pH d'environ 3,15	137
	7 0,1 % d'alcool polyvinyle, avec 0,02 % de nitrate de zirconyle (pH environ : 3,15).	205
25		

Tableau II

Procédé d'application à froid - Second revêtement sur prérevêtement		
Essai n°	Prérevêtement	Durée du développement jusqu'aux pertes initiales (secondes)
30	8 0,1 % d'alcool polyvinyle, acidifié à pH 3,15	46
35	9 0,1 % d'alcool polyvinyle, avec 0,02 % de nitrate de zirconyle (pH environ 3,15)	75

Tableau III

Procédé d'application à chaud - Second revêtement sur prérevêtement		
5 Essai n°	Prérevêtement	Durée du développement jusqu'aux pertes initiales (secondes)
10	0,01 % d'alcool polyvinyle	45
10 11	0,1 % d'alcool polyvinyle acidifié à un pH d'environ 3,45	65
10 12	0,1 % d'alcool polyvinyle, avec 0,01 % de nitrate de zirconyle (pH environ 3,45)	120
15		

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour préparer un écran luminescent sur une surface de verre, qui consiste à déposer sur ladite surface de verre une couche d'une solution aqueuse contenant de l'alcool polyvinyle, à faire sécher ladite 5 couche afin de produire un pré-revêtement sur ladite surface, à déposer sur ledit pré-revêtement un revêtement qui est constitué de particules de lumi-nophores et d'un liant photosensible, à exposer ledit revêtement à une image lumineuse afin de former dans ledit revêtement des régions choisies de solubilité plus grande et des régions déterminées de solubilité plus faible, et en- 10 suite à développer ledit revêtement exposé en enlevant sélectivement lesdites régions de solubilité plus grande, ce procédé étant caractérisé en ce que la-dite solution aqueuse contient également un composé zirconyle soluble dans l'eau.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le com- 15 posé zirconyle est choisi dans le groupe qui comprend le bromure de zirco-nyle, le chlorure de zirconyle, l'iodure de zirconyle et le nitrate de zirconyle.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse contient de l'ordre de 0,01 à 0,50 % en poids d'alcool poly-vinylique, et d'environ 0,001 à 0,10 % en poids dudit composé zirconyle.

20 4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit pré-revêtement et ledit revêtement sont séchés à des températures allant jusqu'à 38°C environ.

5 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite solution de pré-revêtement comporte de 0,01 à 0,05 % en poids environ 25 de nitrate de zirconyle.

6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit re-vêtement exposé est développé en y appliquant une pulvérisation sous pression d'un liquide aqueux pour enlever sélectivement lesdites régions de solubilité plus grande.