

P.- 51.222

RCA 59.861
Div.

28



404334

404334

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de RCA CORPORATION

entidad norteamericana

Int. Cl.²: C03C, H01J

con domicilio en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE APLICAR UN RECUBRIMIENTO ANTI-REFLEC-
TANTE A UNA SUPERFICIE DE UNA PANTALLA OPTICA DE
VISION DE VIDRIO".

(Clase Internacional C03b)

21.6.72

- 1 -

404334



20 JUN. 1972

Esta invención se refiere a un método para recubrir una superficie de vidrio de una pantalla de visión óptica con un recubrimiento anti-reflectante.

5 La reflexión especular o reflejo es la reflexión directa de la luz ambiente por una superficie de vidrio pulimentada. Los reflejos luminosos procedentes de fuentes de iluminación del ambiente interfieren con la observación de imágenes detrás de la superficie de vidrio y es por consiguiente un inconveniente para el observador.

10 En el caso de un tubo de televisión, los reflejos de luz procedentes de lámparas y otras fuentes luminosas situadas cerca del tubo, especialmente la imagen de estas fuentes de luz puede interferir con la visión de la imagen formada sobre la superficie del tubo.

15 Se ha sugerido previamente que puede reducirse el reflejo cuando se recubre la superficie del vidrio con un material constituido por un silicato alcalino. Véanse, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos Núms. 3.114.668 y 3.326.715. Tales recubrimientos no dependen

20 de interferencias destructivas de la luz ambiente producidas por el espesor crítico de recubrimiento. En lugar de ello, las superficies de estos recubrimientos poseen una rugosidad controlada de tal manera que la luz ambiente resulta dispersada. Esta rugosidad no debe perjudicar inde-

25 bidamente la nitidez de la imagen que se desea observar.

21.6.72

404334

28 JUN 1972



5 Asimismo, al menos para uso práctico en tubos de imágenes de televisión, el recubrimiento anti-reflectante deberá ser adherente a la superficie del vidrio y ser adecuadamente duro, resistente a la abrasión y químicamente estable al agua y a la humedad.

10 El término "anti-reflectante", tal como aquí se utiliza, es la cualidad de reducir el brillo y la nitidez de la imagen reflejada de una fuente de luz ambiente. Idealmente, la imagen reflejada se disipa sin afectar al resto de la zona de visión del tubo de televisión. Por ejemplo, una fuente de luz ambiente, tal como una luz eléctrica, produce una imagen reflejada brillante de la misma sobre la superficie del tubo en el ángulo de observación de la fuente. Un recubrimiento anti-reflectante reduce el brillo y/o la nitidez de esta imagen reflejada.

15 Aunque la técnica anterior se refiere a utilizar un recubrimiento anti-reflectante de un material constituido por un silicato alcalino, no se cita el ejemplo de un recubrimiento constituido por un material de silicato de litio, que es un silicato alcalino. Un recubrimiento anti-reflectante de silicato de litio es difícil de producir por un procedimiento en el que el uso de un compuesto de silicato de litio es similar a usos conocidos de silicato sódico o silicato potásico. Al contrario que los silicatos de sodio y de potasio, los silicatos de litio son prácticamente

404334



insolubles en agua fría y se descomponen en agua caliente.

5 Un problema en cuanto a la producción de un recubrimiento anti-reflectante con silicatos de sodio o de potasio es el de hacer que estos recubrimientos sean resis-
10 tentes a la humedad. Para producir un recubrimiento esta-
ble a largo plazo es esencial una elaboración especial, tal como tratamiento por el calor a una temperatura superior a 500°C, o neutralización o separación del álcali libre, o ambas cosas. Las temperaturas superiores a 500°C pueden
15 ocasionar la deformación permanente de los paneles de la placa frontal de los tubos de televisión. Por tanto, los procedimientos de la técnica anterior se aplican casi exclu-
sivamente a paneles de implosión que se adhieren a los pa-
neles de la placa frontal del tubo de imagen de televisión.
20 Los procedimientos para neutralizar y para eliminar el álcali libre requieren gastos, trabajos, tiempo y equipo adi-
cionales, siendo por tanto indeseables.

Los problemas que anteceden se resuelven me-
diante el empleo de una pantalla óptica que incluye en su
20 superficie de visión un recubrimiento que posee una super-
ficie rugosa y que se compone de un material de silicato
de litio. Una realización de la invención incluye un méto-
do de recubrir una superficie de una pantalla de visión óp-
tica de vidrio con un recubrimiento anti-reflectante. El
25 método incluye las etapas de

21.6.72

404334

28 JUN 1972



(a) calentar la superficie de la pantalla de vidrio a una temperatura comprendida entre 30°C y 100°C;

5 (b) recubrir la superficie caliente con una solución acuosa que contiene de 1 a 10% en peso de un sol de sílice estabilizado con litio, teniendo el sol una proporción $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ comprendida entre 4:1 y 25:1;

(c) secar el recubrimiento,

10 (d) y, finalmente, calentar el recubrimiento seco a una temperatura comprendida entre 100°C y 450°C durante un período de tiempo comprendido entre 10 y 60 minutos.

Utilizando un sol de sílice estabilizado con litio en el método precedente, es ahora factible preparar un recubrimiento anti-reflectante de silicato de litio para una superficie de vidrio. El recubrimiento, cuando se aplica a la superficie externa de la cara delantera de un tubo de televisión, proporciona una reducción satisfactoria de los reflejos sin interferir indebidamente con el color o nitidez de la imagen de televisión. El recubrimiento es duro, resistente a la abrasión, y químicamente estable frente al agua y a la humedad. Por otra parte, el recubrimiento puede fabricarse sin tratamientos especiales tales como neutralización o separación de álcali libre.

25 Asimismo, se evita la necesidad de calentar a temperaturas



superiores a 500°C, valor que es superior a la temperatura de deformación de la placa frontal de un tubo de imágenes de televisión. Así pues, el recubrimiento puede formarse económicamente sobre la cara delantera del tubo en cualquier etapa de su fabricación, incluso después que el tubo haya sido evacuado y cerrado herméticamente.

En los dibujos:

la Figura 1 es una vista longitudinal parcialmente en corte de un tubo de rayos catódicos, con inclusión de la pantalla de visión de acuerdo con la invención;

la Figura 2 es una vista en corte ampliada a través de un fragmento de la placa frontal del tubo ilustrado en la Fig. 1 a lo largo de la línea de corte 2-2;

la Figura 3 es un diagrama de circulación de un procedimiento de aplicación del recubrimiento anti-reflectante de acuerdo con una realización de la invención.

El tubo de rayos catódicos ilustrado en la Fig. 1 incluye una envolvente en la que se ha hecho el vacío, designada generalmente por el número 21, la cual comprende a su vez una sección de cuello 23 integrada con una sección abocinada 25. Una placa frontal o panel 27 que comprende una pantalla de visión óptica se une a la sección abocinada 25 por medio de una soldadura hermética 29, preferiblemente de un cristal desvitricado. Se aplica

404334

28



a la superficie interior de la placa frontal 27 unrecubrimiento
luminiscente 31 de un material de fósforo. A dicho recubrimiento
luminiscente 31 se aplica un recubrimiento reflectante de la luz 33,
p. ej., de aluminio, como se muestra en detalle en la Figura 2. El
recubrimiento luminiscente 31, cuando es adecuadamente explorado por
un haz de electrones procedente de un cañón 39, es capaz de producir
una imagen luminiscente que puede observarse a través de la placa
frontal 27. Se aplica a la superficie externa de la placa frontal 27
un recubrimiento anti-reflectante 35 que posee una superficie externa
rugosa 37 y que está compuesto de un material de silicato de litio.
Dado que la invención concierne fundamentalmente a la placa frontal
27 y a los recubrimientos aplicados sobre la misma, los componentes
emisores de los electrones y otras partes normalmente asociadas con
las secciones de cuello 23 y abocinada 25 se omiten o se representan
esquemáticamente.

La composición de recubrimiento es un medio acuoso que contiene
aproximadamente 1 a 10% en volumen de un sol de sílice estabilizado
con litio. La relación de SiO_2 a Li_2O en el sol está comprendida
aproximadamente entre 4:1 y 25:1. El sol de sílice está prácticamente
exento de iones de metales alcalinos distintos del litio, y está
también prácticamente exento de aniones distintos del



hidroxilo. El sol de sílice estabilizado con litio difiere esencialmente de una solución de silicato de litio, que es un compuesto disuelto en un disolvente y no un sol.

5 Un sol estabilizado tal como el que se emplea en el método descrito puede prepararse a partir de un sol de sílice. Tales soles son una dispersión acuosa de partículas de sílice, las cuales pueden tener un diámetro medio de partículas comprendido entre aproximadamente 1 y 150 milimicras, pero preferiblemente en el campo de 5 a 25 milimicras. Se trata el sol para eliminar prácticamente la totalidad de los cationes de metales alcalinos y todos los aniones excepto los aniones hidroxilo. Tal eliminación se puede conseguir utilizando resinas cambiadoras de ión o por diálisis. Posteriormente, se añade al sol de sílice hidroxido de litio y se deja en reposo la mezcla durante una noche. Inicialmente se forma un precipitado, el cual se redisuelve después produciendo un sol de sílice estabilizado con litio.

10

15

Los soles útiles en el nuevo método deben estar prácticamente exentos de cationes de metales alcalinos distintos del litio. Se cree que cuando están presentes otros iones de metales alcalinos desplazarán al litio en relación con las partículas de sílice, produciendo resultados esencialmente diferentes. La presencia de pequeñas cantidades de otros iones de metales alcalinos reduce

20

25

404334

28 JUN



la adherencia del recubrimiento al vidrio. Asimismo, los soles utilizados en el nuevo método deben estar prácticamente exentos de aniones distintos del hidroxilo. Cualquier cantidad importante de sulfatos, cloruros, etc.,
5 tiende a dar lugar a un producto de menor estabilidad. Algunos soles que pueden utilizarse se describen en la Patente de los Estados Unidos Número 2.668.149.

El recubrimiento anti-reflectante 35 puede producirse sobre una superficie de vidrio de la placa frontal por el procedimiento que se muestra en el diagrama de
10 circulación de la Fig. 3. La placa frontal 27 puede ser un conjunto independiente, o puede soldarse herméticamente a la parte abocinada pero que todavía no es parte de un tubo en que se ha hecho el vacío, o puede ser parte de un
15 tubo en que se ha hecho el vacío previamente y se ha cerrado o soldado herméticamente a la vez que se produce el recubrimiento anti-reflectante. Así pues, una ventaja del recubrimiento y método de acuerdo con esta invención es que el recubrimiento puede producirse en cualquier etapa
20 del procedimiento de fabricación del tubo. Asimismo, la pantalla de visión óptica de vidrio puede ser una plancha protectora contra implosiones que ha de adherirse a la superficie externa de la placa frontal 27 mediante un adhesivo adecuado.

25 En la aplicación del recubrimiento de acuerdo

404334



do con la invención, un soporte de vidrio limpio, tal como la placa frontal 27, se calienta a una temperatura comprendida entre aproximadamente 30°C y 100°C, p.ej. en una estufa. La superficie externa de la placa caliente se recubre con una solución acuosa diluida del sol de sílice estabilizado con litio. El recubrimiento puede aplicarse en una o varias capas por cualquier procedimiento convencional, tal como por pulverización. La temperatura de la placa, la técnica específica para aplicar el recubrimiento y el número de placas aplicadas se seleccionan empíricamente para producir un recubrimiento con el espesor deseado. Se ha encontrado que cuando se aplica el recubrimiento por pulverización, el espesor del recubrimiento debe ser tal que permita al operador absorber los reflejos de tres lámparas de un dispositivo de luz fluorescente localizado aproximadamente a 1,8 metros por encima del soporte de vidrio. Un recubrimiento inicial más grueso da por resultado un recubrimiento final también más grueso. Generalmente, cuanto más grueso es el recubrimiento, tanto mayor es la reducción de los reflejos y mayor la pérdida en nitidez de la imagen luminiscente. Por el contrario, cuanto más delgado es el recubrimiento, tanto menor es la reducción de los reflejos y menor la pérdida en nitidez o definición de la imagen luminiscente.

Asimismo, cuando se aplica por pulverización,

404334



1972

5 el recubrimiento toma una apariencia de sequedad. Se consigue una mayor sequedad (1) utilizando mayores temperaturas de panel durante la aplicación del recubrimiento, (2) empleando más aire en la pulverización cuando se pulveriza con aire comprimido, (3) empleando una mayor distancia de pulverización cuando se pulveriza sobre el recubrimien-
to, y (4) aumentando la proporción molar de $\text{SiO}_2 / \text{Li}_2\text{O}$. No obstante, cuando se hace esto, se agrieta el recubrimien-
to. Cuanto mayor es la apariencia de sequedad, tanto mayor es la reducción de los reflejos y mayor la pérdida en nitidez de la imagen luminiscente. Por el contrario, cuando menor es la apariencia de sequedad, tanto menor es la reducción de los reflejos y menor la pérdida en nitidez de la imagen luminiscente.

15 Después de recubrir el soporte de vidrio caliente, el recubrimiento se seca al aire con cuidado para evitar la deposición de fibras u otras partículas extrañas sobre el mismo. Finalmente, el recubrimiento seco se calienta a una temperatura comprendida entre 150°C y
20 450°C durante 10 a 60 minutos. Las condiciones óptimas de tiempo y temperatura se determinan empíricamente. Generalmente, cuanto más elevada es la temperatura de calentamiento, tanto menor será la reducción de los reflejos en el producto y mayor la resistencia a la abrasión.
25 El recubrimiento puede reciclarse a través de la etapa de



calentamiento. El reciclado a una temperatura particular tiene el efecto de alcanzar un punto estable. El producto es un soporte de vidrio que tiene un recubrimiento rugoso y anti-reflectante. Para uso en tubos de imagen de TV, el recubrimiento tiene la propiedad de la reducción de los reflejos; es decir, de una dispersión mayor de la luz reflejada; y al mismo tiempo transmite la imagen luminiscente formada en el recubrimiento de fósforo con una definición o nitidez de al menos 200 líneas/cm. Los recubrimientos anti-reflectantes son químicamente estables en los procedimientos de fabricación y durante la subsiguiente exposición a atmósferas húmedas. Los recubrimientos resisten la abrasión y exhiben respuestas espectrales prácticamente planas tanto a la luz reflejada como a la luz transmitida.

Ejemplo 1.- Se limpia la placa frontal de un equipo panel-máscara-cuadro-bocina soldado a frita y rectangular, de 25 pulgadas (62,5 cm), para eliminar el polvo, aceite, eflorescencias, etc., por cualquiera de los procedimientos conocidos de decapado y lavado. Se calienta el equipo a unos 80°C durante 30 minutos. Se aplica por pulverización a la superficie de vidrio caliente una solución al 1% en volumen de un sol de sílice estabilizado con litio tal como Polisilicato de Litio 48, fabricado por E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc.,

404334

28 JUN 1972



Wilmington, Delaware. Esta solución de sílice tiene una proporción molar de SiO_2 a Li_2O de 4,8 aproximadamente. Puede utilizarse una pistola de pulverización Devilbis Núm. 501 a una presión de aire de $1,76 \text{ kg/cm}^2$ aproximadamente, formando una pulverización de abanico amplio caracterizada por una alta relación de aire a líquido. Se requieren de 10 a 50 pasadas de la pulverización para llevar el recubrimiento al espesor precisado. Se interrumpe la aplicación de la pulverización aproximadamente cuando se ha alcanzado el máximo espesor para el cual puede todavía apreciarse o diferenciarse por el operador sobre el recubrimiento el reflejo procedente de las tres lámparas de un dispositivo ordinario de luz fluorescente de tres tubos situado aproximadamente a 1,8 metros por encima del panel. En este momento, el espesor del recubrimiento es menor de 2,5 micras aproximadamente. Debido a la temperatura del panel, el espesor del recubrimiento, y el alto contenido de aire de la pulverización, el recubrimiento se seca rápidamente después de depositarse.

El conjunto se seca luego en la estufa según el ciclo usual de secado de evacuación para hacer el vacío y soldar herméticamente el tubo. Esto incluye el secado a la estufa durante aproximadamente 12 minutos por encima de 400°C aproximadamente e implica aproximadamente un período de 60 minutos para alcanzar esta temperatura y un



período de alrededor de 60 minutos para enfriar de nuevo a la temperatura ambiente. El secado a la estufa desarrolla las propiedades ópticas y físicas finales del recubrimiento anti-reflectante. El recubrimiento secado a la estufa resistirá abrasiones con una papilla de pómez aplicado con una presión de $1,05 \text{ kg/cm}^2$. Utilizando luz reflejada, pueden definirse aproximadamente 10,65 líneas por milímetro a partir de una imagen colocada en la cara interna de un panel picado sin recubrir, y apreciarse a través del panel. Con un panel sin recubrimiento, pueden definirse aproximadamente 11,96 líneas por milímetro. El recubrimiento difunde o dispersa la imagen reflejada de la luz dirigida hacia la superficie de los paneles de tal manera que las imágenes no son distinguibles como tales por el observador. Ni las propiedades ópticas del recubrimiento ni su resistencia a la abrasión se degradaron cuando se expuso el panel durante 18 horas a 38°C a una atmósfera con 95% de humedad relativa.

Ejemplo 2.- La superficie de vidrio de una placa frontal a recubrir se lava con un compuesto comercial de decapado, se enjuaga con agua desionizada caliente (49°C), seguida por un cepillado con una solución de bifluoruro amónico al 2%, y se enjuaga nuevamente con agua desionizada caliente (49°C). Se deja escurrir el vidrio hasta secarse, y se tiene cuidado a fin de evitar que el polvo y la grasa

404334



que se encuentran en suspensión en el aire contaminen la superficie del vidrio. Después del secado, se introduce el vidrio en una estufa de aire caliente forzado y se calienta el vidrio a 50°C aproximadamente. Posteriormente se pulveriza la superficie del vidrio con una solución al 3% en volumen de Polisilicato de Litio 48. La pulverización es relativamente seca, aplicándose desde una distancia de 30 cm aproximadamente utilizando una presión de aire de 1,76 kg/cm² aproximadamente. Después de la pulverización, el vidrio recubierto se calienta durante alrededor de 1 hora a 450°C. El recubrimiento resultante tiene propiedades ópticas y físicas muy similares a las del recubrimiento producido en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3.— La placa frontal de un tubo en el que se ha hecho el vacío se lava con un compuesto comercial de decapado, se enjuaga con agua desionizada caliente (49°C), seguida por un cepillado con una solución al 2% de bifluoruro amónico, y se enjuaga de nuevo con agua desionizada caliente (49°C). Se deja escurrir el vidrio hasta secarse, y se tiene cuidado de evitar que el polvo y la grasa que se encuentran en suspensión en el aire contaminen la superficie del vidrio. Después del secado, se introduce el tubo en una estufa de aire caliente forzado y se calienta el vidrio a 70°C aproximadamente. Posteriormente se pulveriza la superficie del vidrio con



una solución acuosa al 3% de un Polisilicato de Litio mo
dificado. El Polisilicato de Litio modificado se prepara
reduciendo la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ del Polisilica-
to de Litio comercial Núm. 48 desde 4,8 hasta aproximada-
5 mente 4,0 por adición de solución acuosa al 5% de hidró-
xido de litio al Polisilicato de Litio (solución acuosa
al 3% en volumen). La pulverización es relativamente se-
ca, aplicándose desde una distancia de aproximadamente 30
cm utilizando una presión de aire de $1,76 \text{ kg/cm}^2$. Des-
10 pués de la pulverización, se calienta el tubo durante 1
hora a 150°C . El recubrimiento resultante tiene propie-
dades ópticas similares a las del recubrimiento produci-
do en el Ejemplo 1. El recubrimiento es resistente al en
sayo normalizado de resistencia a la humedad, y soporta
15 un ensayo de resistencia a la abrasión de $0,7 \text{ kg/cm}^2$ tal
como se ha reseñado en el Ejemplo 1.

La presente solicitud que corresponde a la
presentada en Estados Unidos de América, con fecha 3 de
Abril de 1.969, bajo el número 813.043, se acoge a los be
20 neficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-
piedad Industrial.

404334

28



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un método de aplicar un recubrimiento anti-reflectante a una superficie de una pantalla óptica de visión de vidrio, caracterizado por las etapas de (a) calentar la superficie de la pantalla de vidrio a una temperatura comprendida entre 30°C y 100°C; (b) recubrir la superficie caliente con una solución acuosa que contiene desde 1 a 10 por ciento en peso de un sol de sílice estabilizado con litio, teniendo dicho sol una relación $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ comprendida entre 4:1 y 25:1; (c) secar dicho recubrimiento; (d) y luego calentar dicho recubrimiento seco a una temperatura comprendida entre 100°C y 20 450°C durante un período de tiempo comprendido entre 10 y 60 minutos.

25 2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la pantalla de visión de vidrio es la placa frontal de un tubo de rayos catódicos y la superficie es la superficie externa de la placa frontal.

21.6.72



404334

28 JUN 1972



3.- Un método según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que las etapas se llevan a cabo después que dicho tubo de rayos catódicos ha sido evacuado y soldado herméticamente.

5

4.- Un método de aplicar un recubrimiento anti-reflectante a una superficie de una pantalla óptica de visión de vidrio.

10

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 28 JUN. 1972

P.A.

Alberto de Eizsburu
Por Fidei

21.6.72 JGM/.

- 18 -



404334



FIG. 1

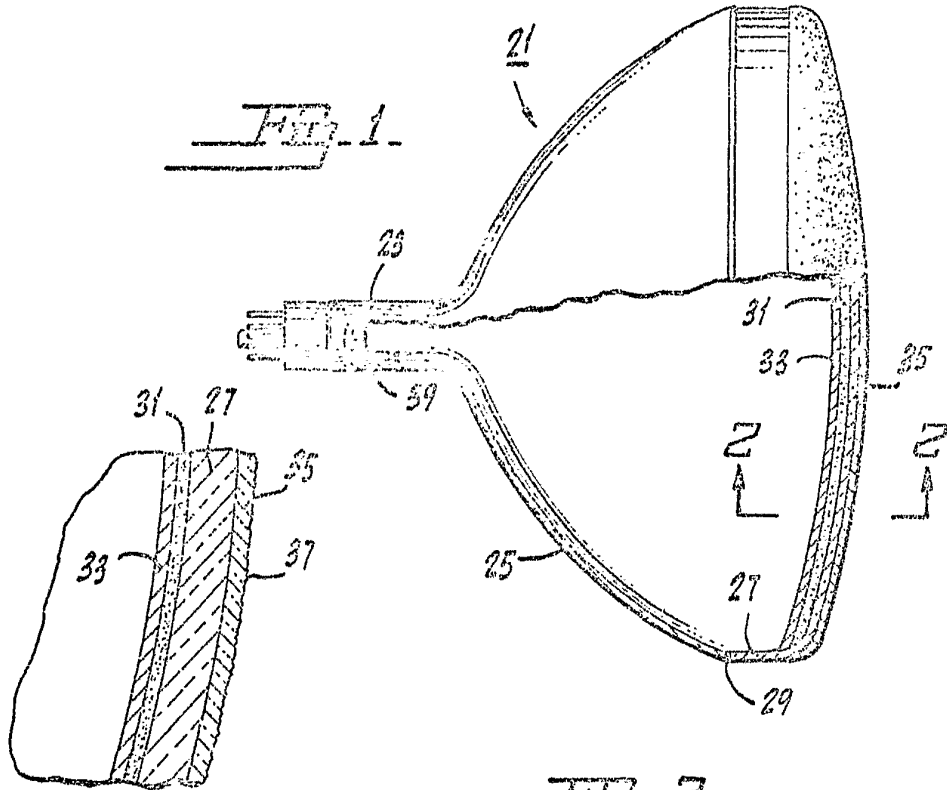
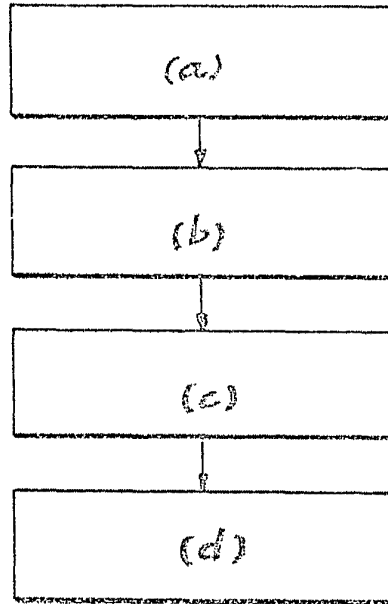


FIG. 2

FIG. 3



Albert G. MIZOGUCHI
For Patent