

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G02F 1/17 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480003779.7

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347601C

[22] 申请日 2004.2.5

CN 1186027 A 1998.7.1

[21] 申请号 200480003779.7

JP 53 - 127032 1978.11.6

[30] 优先权

审查员 尉小霞

[32] 2003.2.6 [33] JP [31] 030157/2003

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

[86] 国际申请 PCT/JP2004/001174 2004.2.5

代理人 郭煜 王景朝

[87] 国际公布 WO2004/090625 日 2004.10.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.8

[73] 专利权人 株式会社百乐

地址 日本东京都

[72] 发明人 户塚太郎

[56] 参考文献

JP 61 - 179423 A 1986.8.12

权利要求书 1 页 说明书 16 页

CN 1328316 A 2001.12.26

US 5018979 A 1991.5.28

JP 59 - 32796 B2 1984.8.10

[54] 发明名称

磁性体显示屏

[57] 摘要

本发明提供成像以及消像良好，即使反复操作成像、消像，书写性和显示性没有变化，容易抑制触变性，容易调节分散介质和磁性显示体等的比重，且是低毒性、低公害的磁性体显示屏，其特征在于：包括磁性显示体、分散介质为水及水系增稠剂作为主要成分的、有屈服值的分散液、和保持上述分散液的支承材料，上述水系增稠剂是选自交联型丙烯酸共聚物、交联型马来酸酐共聚物、增粘多糖和聚乙烯基烷基酰胺中的 1 种或 2 种以上。

1. 一种磁性体显示屏，其具有分散液和保持上述分散液的支撑材料，

其特征在于：上述分散液是以微粒子状磁性显示体、作为分散介质的水及水系增稠剂为主要成分，有屈服值的分散液，

上述水系增稠剂是选自交联型马来酸酐共聚物、聚乙烯基烷基酰胺中的1种或2种以上。

2. 权利要求1所述的磁性体显示屏，其特征在于，在上述分散液中配合含有钼酸盐和/或钨酸盐的比重调节剂。

磁性体显示屏

技术领域

本发明涉及通过磁石成像和消像的磁性体显示屏。

技术背景

现有使用的磁性体显示屏，是使微小的磁性体（磁性粒子）在分散液中分散，使磁石从一面作用，使上述磁性粒子在该面上移动而成像。不需要时，使磁石从反面作用，使上述磁性粒子沉降而消像。

特公昭 59-32796 号公开了使磁性粒子翻转进行成像的磁性体显示屏。该磁性体显示屏使用有特定屈服值的分散液使有特定残留磁距和矫顽力的磁性粒子分散于分散介质中。

本申请人先前在特开 2001-201772 号公报公开了一种磁性体翻转显示屏，翻转磁性体显示屏，其中，该翻转磁性体显示屏是以将磁体着色为不同的颜色而区分的微小粒子状磁性显示体、分散介质和增稠剂为主要成分的有屈服值的分散液通过支承材料保持，其特征是上述微小粒子状磁性显示体的 S 极面和 N 极面的总面积是显示屏显示面面积的 60~500%。该磁性体翻转显示屏，对比度良好，显示色彩鲜明，效果佳，但将屏幕竖置，反复操作使其成像、消像时，磁性显示体渐渐沉降凝聚而产生翻转不佳。

为了消除上述不利，尝试了提高分散液的粘度，防止沉降，但是由于长期放置使磁石触变性有过度增加趋势，经过一段时间后，分散液的屈服值和粘度会过度增高。

进一步，上述现有的磁性体显示屏，多以有机溶剂作为分散介质，一旦分散液体泄漏，会对人体有影响，且可能着火。因此该点特别是在玩具和一般文具中被视为问题，此外在制造工序等方面有可能对环境产生污染。

虽然有文献报道也可以用水作为分散介质（例如特开昭 53-127032 号公报、特公昭 59-32796 号），但是没有一个文献针对上述问题有详细的介绍和用于解决该问题的具体方案，相关增稠剂组合的提案，只有简单的举例。

发明内容

本发明的目的是提供通过磁石显示，即使反复操作屏幕成像、消像，其书写性和显示性没有变化，容易抑制触变性易于控制分散介质与磁性显示体等的比重，且低毒性、低公害性的磁性体显示屏。

本发明提供解决上述课题的磁性体显示屏，该显示屏通过磁性显示体移动、翻转，可反复进行成像/消像。

即，本发明提供了具有分散液和保持上述分散液的支承材料的磁性显示屏，其特征在于：上述分散液是以微粒子状的磁性显示体和作为分散介质的水以及水系增稠剂为主成分，有屈服值的分散液体，水系增稠剂由选自交联型丙烯酸共聚物、交联型马来酸酐共聚物、增粘多糖类、聚乙烯基烷基酰胺中的1种或2种以上组成。

另外，作为上述磁性体显示屏优选的方式，本发明提供在上述分散液中配合比重调节剂的磁性体显示屏。

上述本发明的磁性体显示屏，因为是水系，所以在有机溶剂中，解决了一旦分散液泄漏导致的毒性、在制造工序等中产生的公害等问题，降低了废弃时对环境的负荷。

另外，本发明的磁性体显示屏的分散液，由于是以水为主成分的分散介质类构成，也可以配合各种各样的比重调节剂，易于调节分散介质和磁性显示体等的比重。通过调节其比重抑制磁性显示体的沉降，可以减轻触变性或剪断变稀等的控制负担。

上述分散液有良好的初期状态并有最大限度抑制触变性的效果，不象以前，长时间放置要考虑触变性的抑制，在初期状态中粘度和屈服值过分下降或过分升高。

分散了磁性显示体的分散液必需有特定的屈服值和粘度。屈服值是分散液中的磁性显示体适当地分散，显示防止其沉降的作用而使其保持在显示面附近的因素。当施加磁力时，粘度是用于控制仅施加磁力部分的磁性体的重要因素。

上述屈服值和粘度与磁性显示体的材质、形状和大小等相关，因此只有满足上述作用，才可能有合适的设计。

如果是设计想法以外的屈服值和粘度，形成的显示的稳定性会降低，使用磁性笔书写时，周围磁性体聚集。因此，磁性体的分布不均，不仅在形成显示的附近，而且甚至在其边缘部位的颜色发生变化，使整个显示模糊，鲜明度下降。

因此，为了赋予分散液特定的屈服值和粘度，配合增稠剂。

本发明使用水做分散介质，因此可以使用选自交联型丙烯酸共聚物、交联型马来酸酐共聚物、增粘多糖类、聚乙烯基烷基酰胺的1种或2种以上。与溶剂系相比，水系增稠剂选择面广，材料丰富，由此分散介质为水系剂是有优点，优选上述增稠剂。

其中，优选黄原胶、ウエランガム(wellan gum)、琥珀酰聚糖、瓜耳胶、刺槐豆胶及其衍生物等增粘多糖类。

但是，当显示方式是翻转型时，增粘多糖类虽然对磁性显示体粒子以及该显示体的翻转控制较好，但是对该显示体粒子之间的凝聚抑制效果的调节有些困难，因此使用时要慎重。这是因为微小磁性显示体粒子由单个微小的磁石构成，粒子自身保持的磁力强，凝聚力强。

相反，显示方式是移动型时，磁性粒子自身保持的磁力低，因此该磁性粒子之间的凝聚力较低，因此磁性显示体粒子容易保持在显示面一侧。

通过加入比重调节剂，可以提高对磁性显示体粒子的沉降抑制力，得到更优选的配合。

另外，显示方式是翻转型时，与其他方式比，对粒子的翻转控制、防止沉降的条件严格，因此作为增稠剂使用交联型丙烯酸共聚物或者交联型马来酸酐共聚物，会有良好的物性设计。

但是，使用塑料等构成多室结构的多面体的支承材料时，交联型丙烯酸共聚物或交联型马来酸酐共聚物的增稠效果会被粘合剂成分阻碍，因此考虑到该点，有必要选择使用的粘合剂。

通过采用对分散液增稠效果有影响的粘合剂成分与支承材料不直接接触的结构可以避免上述问题。具体可以用微囊作为支承材料使分散液内包的方法或者塑料多室结构体进行物理压接的方法等，还可以采用对支承材料结构进行加工密封的方法来解决。

作为增稠剂，聚乙烯基烷基酰胺也显示和上述交联型丙烯酸共聚物相似的优良性能，并且对粘合剂有耐性，较为合适。

其他增稠剂有羟乙基纤维素、藻酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、甘露聚糖(glycomannan)、琼脂、角叉菜胶、苯亚甲基山梨糖醇及苯亚甲基木糖醇或其衍生物、无机微粒子、聚甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚乙二醇脂肪酸酯、聚氧乙烯蓖麻油、聚氧

乙烯羊毛脂·羊毛脂醇·蜡衍生物、聚氧乙烯烷基醚·聚氧丙稀烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚环氧乙烷、脂肪酰胺等HLB值在8~12的非离子表面活性剂，和二烷基磺基琥珀酸的盐或二链烯基磺基琥珀酸的盐类等，在不影响上述水系增稠剂的基本性能的范围内，可以合用。

使用如上述的水系增稠剂，可以解决上述技术课题。

通过配合比重调节剂，可以得到如下磁性体显示屏，屏幕反复成像、消像时不会使磁性显示体错误地沉降，可保持书写性和显示性，即使长时间放置，长时间放置后的内包液的物理性质和初始状态相比没有大的变化，可以抑制触变性。

上述比重调节剂优选水溶性的比重调节剂。

作为上述水溶性比重调节剂，广义上使用比重大于 $1.0\text{g}/\text{m}^3$ 的水溶性物质，为了有效地增加比重，优选卤化盐或多酸盐等高比重、溶解度高的物质。

上述比重调节剂，例如可以举出选自钼酸盐和/或钨酸盐中的至少1种以上。具体举例如，钼酸钠、钼酸钾、钼酸铵、钨酸钠、钨酸钾、钨酸铵、钨酸锂、钨酸镁等钼酸盐、钨酸盐等及其同多酸盐和杂多酸盐等的多酸盐。

多酸可以是钼、钨等金属元素的含氧酸经缩合而成的多酸，可以是一种金属构成，缩合后的阴离子均是同一种类型的多酸称作同多酸，也可以是两种以上阴离子缩合而成的多酸称作杂多酸。同多酸，具体有：偏钼酸钠、偏钼酸钾、偏钼酸铵、仲钼酸钠、仲钼酸钾、仲钼酸铵、偏钨酸钠、偏钨酸钾、偏钨酸铵、偏钨酸钡、仲钨酸钠等。杂多酸，具体有磷钼酸钠、硅钼酸钠、磷钨酸钠、硅钨酸钠等。

这些比重调节剂可以单独使用也可以2种以上混用。

通过配合上述比重调节剂，可以调节分散介质和磁性显示体的比重差，更好的调控成像、消像。

因此，当由于屈服值的选择等而使增稠剂低时或有意识地设计低的屈服值时等，即使长时间磁性显示体有沉降的危险时，通过配合上述比重调节剂调节比重以后，也可以预防沉降。

通过上述比重调节剂，可以将重力影响降到最低限度，用于调节迁移的磁力即使是最小也足够，因此粒子、可写磁石、消去磁石的选

择范围较广，故优选。

显示方式为翻转型或取向型时，通过比重调节使磁性显示体聚集在表面，移动型时可以将比重调节至中性。

以水为主溶剂时，与使用有机溶剂作为分散介质相比，磁性显示体和支承材料的表面张力之差变大，产生浸润问题。此时，为了改善磁性显示体和支承材料的浸润问题，可以配合使用氟系表面活性剂、非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、聚二甲基硅氧烷等表面活性剂。

对磁性显示体的浸润性是影响该磁性显示体分散状态和稳定性的重要因素，由于残留空气等原因，要谨慎调节支承材料的浸润性。

另外，通过制成对水的润湿性较高的磁性显示体的材质和构造来解决上述问题。

在上述分散液中，根据需要可以添加水溶性有机溶剂、pH调节剂、防腐剂和消泡剂等。

上述水溶性有机溶剂，使用与水有相容性的常用溶剂，具体有乙醇、丙醇、丁醇、甘油、山梨糖醇、三乙醇胺、二乙醇胺、单乙醇胺、乙二醇、二甘醇、硫二甘醇、己二醇、1，3-丁二醇、氯丁二醇、聚乙二醇、丙二醇、丁二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等。

这些水溶性有机溶剂比水的表面张力低，因此为了解决上述问题，可以配合上述水溶性有机溶剂以调节表面张力。同时，这些水溶性有机溶剂还有使分散介质沸点升高的作用，这是值得期待的优点。

但是，有机溶剂对构成支承材料的粘合剂的选择有限制、对磁性显示体也有浸蚀的危险，因此选用时应注意。

另外，由于将分散介质的主成分由现有的高沸点的有机溶剂系改成水，会有长时间放置分散介质挥发的可能性，为防止其挥发，可以通过添加如上述的使沸点上升的水溶性有机溶剂或增加支承材料的阻气性等方法解决。

具体可以举出，使用乙烯·乙烯醇共聚物、聚偏二氯乙稀、聚丙烯腈、聚乙烯醇、芳香族聚酰胺等水蒸气屏蔽性好的树脂，通过层压加工或涂层加工等密封表面的方法、用以聚酯等为材料的功能性层压

薄膜的方法、支承材料的必要部分中采用玻璃等气密性透明材料并且层压的方法、设计硅蒸镀或铝蒸镀等无机·金属蒸镀膜的方法等。

为得到合适的阻气性，在使用的温度和湿度下，优选选择有适当水蒸气透过率和氧透过率的材料。

使用微囊作为支承材料的情况，可用通过形成设计蒸发防止层的多层微囊来抑制水分的蒸发。

作为上述 pH 调节剂可以举出铵、碳酸钠、磷酸钠、氢氧化钠、醋酸钠等无机盐类，三乙醇胺或二乙醇胺等水溶性胺化合物等的有机碱性化合物等。

作为上述防腐剂可以举出苯酚、1, 2 - 苯并异噻唑啉 - 3 - 酮钠盐、苯甲酸钠、脱氢乙酸钠、山梨酸钾、对羟苯甲酸丙酯、2, 3, 5, 6 - 四氯 - 4 - (甲基磺酰基) 吡啶等。

具体实施方式

根据成像·消像的控制形式(显示方式)适当选择本发明中使用的磁性显示体。

显示方式是移动型时，磁性显示体可以将磁性铁黑、γ - 赤铁矿、二氧化铬、铁氧化物等氧化物磁性材料或钴、镍等合金类金属磁性材料制成粉末或薄片使用。为了调节大小、形状，也可以制粒后使用。

上述磁性显示体的大小，可以根据目的使用由微粉到粗粒的磁性显示体，形状有球状、柱状、块状和薄片状等。

但是，如果磁性显示体的大小有偏差则移动也不规律，因此从显示的鲜明度来看，优选使磁性显示体的大小均一。

上述磁性显示体，因为混入各种着色材料，表面被各种材料覆盖，因此也可以变为与固有颜色不同的色调而使用。

另一方面，显示方式是翻转型时，磁性显示体的 S 极面和 N 极面只要是不同颜色即可，形状没有特殊限定。例如，可以使用将两面上以不同颜色着色的扁平状磁性显示体等。

从用作磁性笔书写时的显示形成性能和显示的鲜明度看，上述磁性显示体是不同颜色的微小粒子，更优选是将分散有磁性粒子的有特定颜色的合成树脂和/或合成橡胶组合物的层的单面涂布不同颜色的着色组合物或将着色层层压成层状体后，将其剪断或粉碎而得到。

根据本发明者的研究，施加相反磁极的磁力时，磁性显示体翻转，

扁平状或薄片状的磁性显示体以重叠状态移位并翻转。因此显示的形成速度大，且混有不翻转和翻转不完全的情况较少，呈现显示明显，故优选。

本发明使用的水系增稠剂有交联性丙烯酸共聚物、交联型马来酸酐共聚物、增粘多糖、聚乙基烷基酰胺。具体举例如下：HIVIS Wako 103(和光纯药工业会社制)、HIVIS Wako - 104(同公司制)、HIVIS Wako - 105(同公司制)、Carbopol 941(日光 chemicals 有限公司制)、Carbopol 1342(同公司制)、Carbopol Ultrez 21(同公司制)、Carbopol AQUA SF - 1(同公司制)、RHEOGIC 835H(日本纯药有限公司制)、PEMULEN TR - 1(日光 chemicals 有限公司制)、PEMULEN TR - 2(同公司制)等交联型丙烯酸共聚物，STABILEZE 06(ISB. JAPAN 有限公司制)、STABILEZE QM(同公司制)等交联型马来酸酐共聚物，琥珀酰聚糖(MEYPRO、三晶有限公司制)、KELZAN(黄原胶、同公司制)、K1A96(wellan gum、同公司制)、MEYPRO-GUAR(瓜尔胶、同公司制)、GENUGUM(刺槐豆胶、同公司制)等增粘多糖类，GX - 205(昭和电工有限公司制)、Noniolex(同公司制)等聚乙基烷基酰胺等，也可使用其衍生物。

考虑到粘合剂和比重调节剂的特定条件等，增粘多糖类优选聚乙基烷基酰胺，考虑磁性显示体之间的凝聚抑制效果等，优选交联型丙烯酸共聚物、交联型马来酸酐共聚物、聚乙基烷基酰胺。可以单独使用也可以混合使用。

作为保持上述磁性显示体的分散液的方法，没有特殊限定，可以适当使用如下支承材料：间隔配置 2 个周边密封的支承材料，间隔配置 2 个基板间配有正六角型蜂巢状小室的支承材料、基板上配置有微囊的支承材料等。

本发明的实施例如下，但是本发明并不局限于以下实施例。

实施例 1：

向作为分散介质的离子交换水 99.60 质量份中，加入 0.10 质量份磷酸酯系表面活性剂(第一工业制药有限公司制：PLYSURE A208S)、0.10 质量份聚氧乙烯山梨糖醇酐酯(花王有限公司制：RHEODOL SUPER TWL120)、0.01 质量份硅系消泡剂(花王有限公司制：ANTIFOAM E-20) 和 0.04 质量份作为 pH 调节剂的三乙醇胺，制成均匀溶液。

加入 0.15 质量份的增稠剂聚乙烯基乙酰胺（昭和电工有限公司制：GX-205），搅拌溶解（25℃），得到屈服值是 0.81N/m²、20℃时的粘度为 154mPa·s 的塑性液。

上述屈服值用应力控制式流变仪（英国キャリメ社制：CSL-100）测定。在 20℃用 4cm·2°锥板测定。

上述粘度用 E 型粘度计测定（Brookfield 社制：DV-2 型）。在 20℃下，使用上述 E 粘度计附带的 CP-42 锥体，使分散液在 100rpm 旋转 1 分钟，之后再在 10rpm 旋转 5 分钟，进行测定，使用该测定值。

以下在实施例和比较例中也相同。

接着，相对于 100 质量份塑性液，以磁性显示体 8 质量份的比例在上述塑性液中配合分别涂布为绿/白 2 色的薄片状磁性显示体，搅拌，得到均匀分散磁性显示体的分散液。

在板厚 0.125mm 的聚酯树脂薄膜的一面上用粘合剂粘合成 3.5mm 大小的正六角形、高 1.0mm 的氯乙烯树脂制蜂巢状小室的多室构造，向小室中填充上述分散液。

之后，用粘合剂将厚 0.05mm 的聚酯树脂膜覆盖在上述多室构造的敞开面，将分散液体封入小室，即得显示屏。

在上述屏的一侧，使磁石的 S 极接触，则蜂巢状多室的分别涂有 2 色的磁性显示体向表面一侧靠近，粒子之间部分重叠并排列整齐，形成绿色显示面。

对于上述显示面，从表面的聚酯树脂薄膜之上，用磁石 N 极进行书写操作，则绿色显示面上，仅磁石 N 极通过的部位，得到鲜明的白色显示。

再用磁石 S 极在白色显示部位消去，则面向表面的白色磁性显示体翻转，可再次回到绿色显示面。

上述显示屏的评价结果见表 1。

实施例 2

向作为分散介质的离子交换水 99.53 质量份中，加入 0.10 质量份磷酸酯系表面活性剂（第一工业制药有限公司制：PLYSURE A208S）、0.10 质量份聚氧乙烯山梨糖醇酐酯（花王有限公司制：RHEODOL SUPER TWL120）、0.01 质量份硅系消泡剂（花王有限公司制：ANTIFOAM E-20）和 0.04 质量份作为 pH 调节剂的三乙醇胺，制成均匀溶液。

加入 0.10 质量份的增稠剂交联型丙烯酸共聚物（和光纯药有限公司制：HIVIS Wako - 105），搅拌溶解。

加入 0.12 质量份的 pH 调节剂三乙醇胺，得屈服值是 $0.57\text{N}/\text{m}^2$ ， 20°C 的粘度为 $173\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的塑性液。

接着，相对于 100 质量份塑性液，以磁性显示体 8 质量份的比例在上述塑性液中配合分别涂布为绿/白 2 色的薄片状磁性显示体，搅拌，得到均匀分散磁性显示体的分散液。

在板厚 0.125mm 的聚酯树脂薄膜的一面上用粘合剂粘合成 3.5mm 大小的正六角形、高 1.0mm 的氯乙烯树脂制蜂巢状小室的多室构造，向小室中填充上述分散液。

之后，用粘合剂将厚 0.05mm 的聚酯树脂膜压膜覆盖在上述多室构造的敞开面，将分散液体封入小室，即得显示屏。

与实施例 1 相同，在显示屏上进行书写和消去测试，效果良好。

上述显示屏的评价结果见表 1。

实施例 3：

向作为分散介质的离子交换水 30.36 质量份中，加入 1.26 质量份磷酸酯系表面活性剂（第一工业制药有限公司制：PLYSURE A208S）、1.14 质量份 pH 调节剂三乙醇胺、0.25 质量份防霉剂 1, 2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮（Avecia 有限公司制：Proxel XL-2），用磁力搅拌器搅拌溶解后，加入 0.33 质量份的增稠剂增粘多糖类琥珀酰聚糖（三晶有限公司制：MEYPRO），用分散装置进行加热搅拌，得增稠剂糊。

另外，向作为分散介质的离子交换水 66.55 质量份中加入 0.10 质量份聚氧乙烯山梨糖醇酐酯（花王有限公司制：RHEODOL SUPER LW120）和 0.01 质量份硅系消泡剂（花王有限公司制：ANTIFOAM E - 20），制成均匀溶液。

向上面所得均匀溶液中加入上述增稠剂糊 33.34 质量份，用分散装置常温搅拌，得屈服值是 $0.06\text{N}/\text{m}^2$ ， 20°C 下粘度为 $143\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的塑性液。

接着，相对于 100 质量份塑性液，以磁体显示体 8 质量份的比例在上述塑性液中配合分别涂布为绿/白 2 色的薄片状磁性显示体，搅拌，得到均匀分散磁性显示体的分散液。

之后，在板厚 0.125mm 的聚酯树脂薄膜的一面上用粘合剂粘合成

3.5mm 大小的正六角形、高 1.0mm 的氯乙烯树脂制蜂巢状小室的多室构造，向小室中填充上述分散液。

用粘合剂将厚 0.05mm 的聚酯树脂膜压膜覆盖在上述多室构造的敞开面，将分散液体封入小室，即得显示屏。

与实施例 1 相同，在显示屏上进行书写和消去测试，得到的磁体显示屏不能充分抑制磁性显示粒子聚集，书写性和消去效果不明显，性能较差，但属于可以使用。

上述显示屏的评价结果见表 1。

实施例 4：

使用实施例 1 所制备的分散液，用筛孔法制作内径约 2mm 的球状胶囊。

用癸二酰氯的 5% 甲苯溶液作为上述胶囊的成膜剂，从设置在同心圆上的双重喷嘴的外侧喷嘴中挤出成膜剂溶液，从内侧喷嘴中挤出分散了磁性显示体的分散液，通过调节压力和速度调整胶囊的形状和大小。使从上述喷嘴挤出的胶囊滴入六亚甲基二胺的 10% 溶液，由界面聚合而形成聚酰胺胶囊。所得胶囊的粒径约 2mm。

将上述胶囊无间隙地排列在深 2mm 的氯乙烯树脂制盘内，层叠氯乙烯树脂膜后，盘的凸缘部分与氯乙烯树脂膜热融合，即得显示屏。

在显示屏上面书写和消去时效果良好。

上述显示屏的评价结果如表 1。

实施例 5：

向作为分散介质的离子交换水 18.02 质量份中，加入 0.75 质量份磷酸酯系表面活性剂（第一工业制药有限公司制：PLYSURE A208S）、0.68 质量份 pH 调节剂三乙醇胺、0.15 质量份防霉剂 1, 2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮（Avecia 有限公司制：Proxel XL-2），用磁力搅拌器搅拌溶解后，加入 0.20 质量份的增稠剂增粘多糖类琥珀酰聚糖（三晶有限公司制：MEYPRO），用分散装置进行分散加热搅拌，得到增稠剂糊。

另外，向作为分散介质的离子交换水 78.14 质量份中加入 0.10 质量份聚氧乙烯山梨糖醇酐酯（花王有限公司制：RHEODOL SUPER LW120）和 0.01 质量份硅系消泡剂（花王有限公司制：ANTI FOAM E-20），制成均匀溶液。

向上述溶液中加入 1.95 质量份作为染色剂的白色染料分散体（东

洋油墨制造有限公司制：EM-WHITE FX9048）和上述增稠剂糊 19.80 质量份，用分散装置常温搅拌，得屈服值是 $0.06\text{N}/\text{m}^2$ ，20℃下粘度为 $76\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的塑性液。

使用磁铁矿的环氧树脂捏和物（磁铁矿的配合比率是 80 质量%）的粉碎颗粒物（粒径 $10\sim150\mu\text{m}$ ）作为黑色磁性显示体，相对于 100 质量份塑性液，以 11.94 质量份的比例配合磁性显示体并搅拌，使磁性显示体均匀分散在塑性液中，得分散液。

在板厚 0.125mm 的聚酯树脂薄膜的一面上用粘合剂粘合成 3.5mm 大小的正六角形、高 1.0mm 的氯乙烯树脂制蜂巢状小室的多室构造，向小室中填充上述分散液。

用粘合剂将厚 0.05mm 的聚酯树脂膜压膜覆盖在上述多室构造的敞开面，将分散液体封入小室，即得显示屏。

之后，进行在显示屏上书写、背面消去测试，书写和消去效果良好。

上述显示屏的评价结果见表 2。

实施例 6：

向作为分散介质的离子交换水 78.14 质量份中，加入 0.10 质量份聚氧乙烯山梨糖醇酐酯（花王有限公司制：RHEODOL SUPER LW120）、0.01 质量份硅系消泡剂（花王有限公司制：ANTIFOAM E - 20）和 108.51 质量份的比重调节剂偏钨酸钠，制成均匀溶液。

向上面所得均匀溶液中加入实施例 5 制备的增稠剂糊 19.80 质量份，用分散装置常温搅拌，得屈服值是 $0.06\text{N}/\text{m}^2$ ，20℃下粘度为 $96\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，比重是 $1.80\text{g}/\text{cm}^3$ 的塑性液。

将 1.95 质量份得染色剂白色染料分散体（东洋油墨制造有限公司制：EM-WHITE FX9048）和实施例 5 所用的磁性显示体 11.94 质量份配合并搅拌，使磁性显示体均匀分散在塑性液中，得分散液。

在板厚 0.125mm 的聚酯树脂薄膜的一面上用粘合剂粘合成 3.5mm 大小的正六角形、高 1.0mm 的氯乙烯树脂制蜂巢状小室的多室构造，向小室中填充上述分散液。

用粘合剂将厚 0.05mm 的聚酯树脂膜压膜覆盖在上述多室构造的敞开面，将分散液体封入小室，即得显示屏。

在显示屏上书写，从背面消去测试，由于比重调节剂因而可以调

节控制分散介质和磁性显示体的比重差，可以较好得控制移动，笔写和消去功能较好。

上述显示屏的评价结果见表 2.

实施例 7：

向作为分散介质的离子交换水 101.85 质量份中，加入 0.10 质量份聚氧乙烯山梨糖醇酐酯（花王有限公司制：RHEODOL SUPER TWL120）、0.01 质量份硅系消泡剂（花王有限公司制：ANTIFOAM E-20），制成均匀溶液。

加入 0.15 质量份的增稠剂交联型马来酸酐共聚物（ISP Japan 有限公司制：STABILEZE 06），80℃下搅拌溶解。

然后，加入 0.27 质量份得 pH 调节剂三乙醇胺，得屈服值是 0.36N/m²，20℃下粘度为 381mPa·s 的塑性液。

接着，相对于 100 质量份塑性液，以磁性显示体 8 质量份的比例在上述塑性液中配合分别涂布为绿/白 2 色的薄片状磁性显示体，搅拌，得到均匀分散磁性显示体的分散液。

在板厚 0.125mm 的聚酯树脂薄膜的一面上用粘合剂粘合成 3.5mm 大小的正六角形、高 1.0mm 的氯乙烯树脂制蜂巢状小室的多室构造，向小室中填充上述分散液。

用粘合剂将厚 0.05mm 的聚酯树脂膜压膜覆盖在上述多室构造的敞开面，将分散液体封入小室，即得显示屏。

与实施例 1 相同，在显示屏上面书写和消去效果良好。

上述显示屏的评价结果如表 2.

比较例 1

使用聚氧乙烯（明成化学工业有限公司：ALKOX-240）作为增稠剂，其余和实施例 1 一样，塑性分散液的配比组成按表 1 的比较例 1 进行调节，得到屈服值为 0.00N/m²，20℃下粘度为 175mPa·S 的塑性液。

上述 100 质量份的塑性液中，按实施例 1 相同方法加入 8 质量份的磁性显示体，搅拌，得分散液。

其后，与实施例 1 相同地形成屏，即得到显示屏。

与实施例 1 相同，从板表面使上述显示板与磁石的 N 极接触，在显示面一侧使磁性显示体靠近，使白色面侧向显示板一侧排列后，使磁石的 S 极与显示板接触而进行书写，但书写以及消去都不能良好地

进行。

上述显示板的评价结果见表 2。

相对于分散介质，作为增稠剂使用的聚氧乙烯，可以给予剪断变稀性，但不能给予屈服值，或即使给予屈服值也显著小，因此比重大的磁性显示体不能在液体中保持。

试验及评价

上述各实施例以及比较例的磁性体显示板的试验项目和评价如下。

(1) 书写性

目视观察书写操作时的书写线的状态

○———书写部分宽幅一定，显示鲜明

△———书写部分的一部分模糊不清

×———不能书写

(2) 消去性

目视观察消去操作时的书写线的状态

○———可良好地消去

△———消去不完全

×———原本就没书写上，或即使能，多不能消去

【表1】

(质量份)	实施例			
	1	2	3	4
离子交换水	99.60	99.53	96.91	99.60
磷酸酯系表面活性剂	0.10	0.10	1.26	0.10
聚氧乙烯山梨糖醇酐酯	0.10	0.10	0.10	0.10
硅系消泡剂	0.01	0.01	0.01	0.01
pH调节剂	0.04	0.16	1.14	0.04
防霉剂	—	—	0.25	—
白色染料分散体	—	—	—	—
增稠剂	聚乙烯基乙酰胺	0.15	—	—
	交联型丙烯酸共聚物	—	0.10	—
	交联型马来酸酐共聚物	—	—	—
	增粘多糖类	—	—	0.33
	聚氧乙烯	—	—	—
比重调节剂	—	—	—	—
屈服值 (N/mm ²)	0.81	0.57	0.06	0.81
粘度 (mPa·s)(20°C)	154	173	143	154
书写性	○	○	△	○
消去性	○	○	△	○

【表2】

(质量份)	实施例			比较例
	5	6	7	1
离子交换水	96.16	96.16	101.85	98.95
磷酸酯系表面活性剂	0.75	0.75	—	0.10
聚氧乙烯山梨糖醇酐酯	0.10	0.10	0.10	0.10
硅系消泡剂	0.01	0.01	0.01	0.01
pH调节剂	0.68	0.68	0.27	0.04
防霉剂	0.15	0.15	—	—
白色染料分散体	1.95	1.95	—	—
增稠剂	聚乙烯基乙酰胺	—	—	—
	交联型丙烯酸共聚物	—	—	—
	交联型马来酸酐共聚物	—	—	0.15
	增粘多糖类	0.20	0.20	—
	聚氧乙烯	—	—	0.80
比重调节剂	—	108.51	—	—
屈服值 (N/mm ²)	0.06	0.06	0.36	0.00
粘度 (mPa·s)(20°C)	76	96	381	175
书写性	○	○	○	×
消去性	○	○	○	×

本实施例在严格条件下进行评价，主要就显示方式有翻转型、移动型的磁性显示屏进行说明，省略了取向型和其他形式的实例，但本发明的磁性体显示屏即使在其他显示方式中也有良好效果。

工业实用性

如上所述，本发明提供显示以及消去良好，即使反复操作显示、消去，笔记性和显示性没有变化，容易抑制触变性，容易调节分散介质和磁性显示体等的比重，且是低毒性、低公害的磁性体显示屏。