(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2018 年 11 月 15 日 (15.11.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/205340 A1

(51) 国际专利分类号:
C08F 212/08 (2006.01) *C08F 112/08* (2006.01)
C08F 212/36 (2006.01) *C08K 7/24* (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/088194

(22) 国际申请日: 2017 年 6 月 14 日 (14.06.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710322106.7 2017年5月9日 (09.05.2017) CN

(71) 申请人: 深圳市华星光电技术有限公司(SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。

(72) 发明人: 梁宇恒 (LIANG, Yuheng); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。

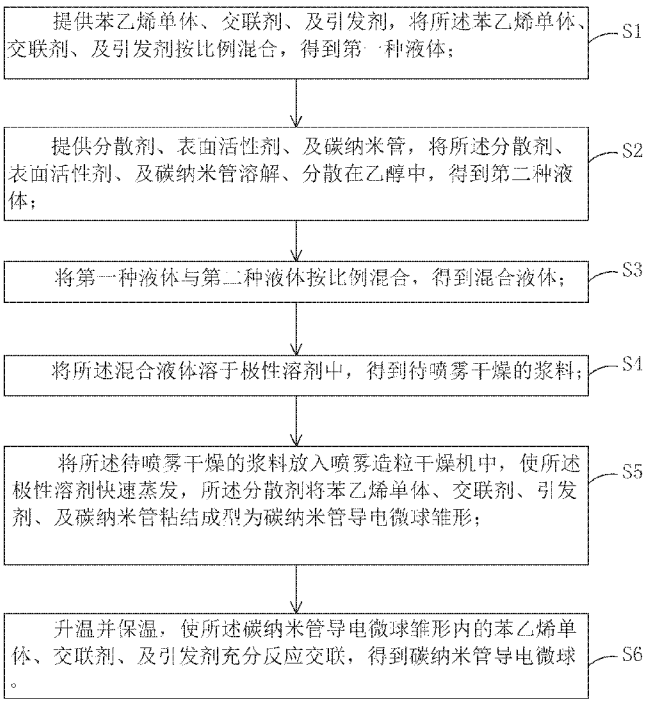
(74) 代理人: 深圳市德力知识产权代理事务所(COMIPS INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市福田区上步中路深勘大厦 15E, Guangdong 518028 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

WO 2018/205340 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING CARBON NANOTUBE CONDUCTIVE MICROSPHERES AND CONDUCTIVE ADHESIVE

(54) **发明名称:** 碳纳米管导电微球的制备方法及导电胶



S1 Provide a styrene monomer, a cross-linking agent and an initiator, and mix the styrene monomer, the cross-linking agent and the initiator at a ratio to obtain a first liquid
S2 Provide a dispersing agent, a surfactant and carbon nanotubes, and dissolve and disperse the dispersing agent, the surfactant and the carbon nanotube in ethanol to obtain a second liquid
S3 Mix the first liquid with the second liquid at a ratio to obtain a mixed liquid
S4 Dissolve the mixed liquid in a polar solvent to obtain a slurry to be spray-dried
S5 Put the slurry to be spray-dried into a spray granulation dryer to rapidly evaporate the polar solvent, wherein the dispersing agent bonds the styrene monomer, the cross-linking agent, the initiator and the carbon nanotubes to form a carbon nanotube conductive microsphere prototype
S6 Raise the temperature and maintain same to enable full cross-linking of the styrene monomer, the cross-linking agent and the initiator in the carbon nanotube conductive microtube prototype to obtain the carbon nanotube conductive microspheres

图1

(57) **Abstract:** Disclosed are a method for preparing carbon nanotube conductive microspheres and a conductive adhesive. Compared with an existing two-step method involving first preparing a plastic or resin microspheres, and then plating same with a conductive metal, the method for preparing carbon nanotube conductive microspheres does not require the separate preparation of a plastic or resin microspheres and a conductive layer, but relates to doping polymer microspheres with carbon nanotubes while enabling the cross-linking of a styrene monomer, a cross-linking agent and an initiator to form the polymer microspheres, in a spray granulation

[见续页]

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

manner. In only one step, the carbon nanotube conductive microspheres with carbon nanotubes as a conductive medium are prepared, so that the process can be simplified, the working procedures can be reduced, and the cost can be saved; doping carbon nanotubes into the polymer microspheres can alleviate the influence of the thermal mismatch between the carbon nanotubes and a resin, thus ensuring the conductive properties of the conductive microspheres; furthermore, the entire preparation process does not involve any heavy metal salts, so that the biological toxicity can be reduced, and the environment is not polluted.

(57) 摘要: 一种碳纳米管导电微球的制备方法及导电胶，该碳纳米管导电微球的制备方法与现有的先制备塑料或树脂微球再镀导电金属的两步法相比较，不需要分别制备塑料或树脂微球与导电层，而是以喷雾造粒的方式使得苯乙烯单体、交联剂、及引发剂发生交联反应形成聚合物微球的同时将碳纳米管掺杂在聚合物微球内，仅需一步便制备出以碳纳米管作为导电介质的碳纳米管导电微球，能够简化工艺，减少工序，节约成本；碳纳米管掺杂于聚合物微球内，能够减轻碳纳米管与树脂热失配的影响，保证导电微球的导电性能；且整个制备过程无重金属盐，能够降低生物毒性，不污染环境。

碳纳米管导电微球的制备方法及导电胶

技术领域

本发明涉及显示器件技术领域，尤其涉及一种碳纳米管导电微球的制备方法及导电胶。

背景技术

目前，薄膜晶体管液晶显示器（Thin Film Transistor Liquid Crystal Display，TFT-LCD）多采用掺杂有导电金球的框胶来导通上、下基板，形成单向导电通路。当上、下基板贴合后，包裹在导电金球外层的金属，能够传输电子起到导通作用，导电金球的内核为具有弹性的树脂或塑料，能够发生形变，缓和上、下基板贴合后的压力。

在现有技术中，应用于 TFT-LCD 框胶或异方性导电胶（Anisotropic Conductive Film，ACF）内的导电金球的制备方法一般先通过聚合反应、热固化等方法制备出塑料或树脂微球作为母球，再在塑料或树脂微球表面镀导电金属形成导电层。此类制备方法存在几点不足:

（1）、需要先制备塑料或树脂微球再镀导电金属，业内通常称为“两步法”，涉及到微球的制备与粒径控制、以及导电金属的电镀沉积工艺等，工艺比较繁琐、复杂;

（2）、塑料或树脂微球的材料为高分子聚合物，与导电金属层的热收缩率相差较大，容易在制备过程中产生热应力，导致导电金属层和微球表面热失配，造成导电金属层脱离剥落而影响导电金球的导电性能;

（3）、导电金属一般为金（Au）、银（Ag）、铝（Al）、铜（Cu）、镍（Ni）等，Cu、Al、Ni 价格便宜，导电性好但容易氧化，影响导电性；Ag 具有良好导电性以及化学稳定性，但容易在潮湿环境下出现电子迁出的现象；Au 在镀膜工艺时所使用的金盐大多为氰化物，毒性非常大，镀金过程中容易产生重金属污染，并且 Au 为稀有贵金属，成本很高。

随着显示技术的发展，出现了以碳纳米管（Carbon nanotube，CNT）作为导电介质的导电球。专利 CN201510662918.7 介绍了一种利用 CNT 包覆树脂微球的导电微球的制备方法，该方法本质上仍为两步法，工艺较复杂。

发明内容

本发明的目的在于提供一种碳纳米管导电微球的制备方法，能够简化

工艺，减少工序，节约成本，减轻热失配的影响，保证导电微球的导电性能，且不污染环境。

本发明的另一目的在于提供一种导电胶，其内的碳纳米管导电微球易于制作，成本较低，受热失配的影响较小，导电性能优良，且不污染环境。

为实现上述目的，本发明首先提供一种碳纳米管导电微球的制备方法，包括如下步骤：

步骤 S1、提供苯乙烯单体、交联剂、及引发剂，将所述苯乙烯单体、交联剂、及引发剂按比例混合，得到第一种液体；

步骤 S2、提供分散剂、表面活性剂、及碳纳米管，将所述分散剂、表面活性剂、及碳纳米管溶解、分散在乙醇中，得到第二种液体；

步骤 S3、将第一种液体与第二种液体按比例混合，得到混合液体；

步骤 S4、将所述混合液体溶于极性溶剂中，得到待喷雾干燥的浆料；

步骤 S5、将所述待喷雾干燥的浆料放入喷雾造粒干燥机中，控制喷雾造粒干燥机的入口温度、出口温度、压力、及转盘转速，使所述极性溶剂快速蒸发，所述分散剂将苯乙烯单体、交联剂、引发剂、及碳纳米管粘结成型为碳纳米管导电微球雏形；

步骤 S6、升温并保温，使所述碳纳米管导电微球雏形内的苯乙烯单体、交联剂、及引发剂充分反应交联，得到碳纳米管导电微球。

所述步骤 S1 中，苯乙烯单体、交联剂、及引发剂三者的重量百分比为：60%≤苯乙烯单体≤90%，10%≤交联剂≤40%，引发剂≤5%；

所述交联剂为二乙烯基苯、过氧化物交联剂、硅烷类交联剂中的一种或多种；

所述引发剂为亚硫酸氢钠、过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化二苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、偶氮二异丁氰中的一种或多种。

所述过氧化物交联剂为过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、过氧化氢二异丙苯中的一种或多种；

所述硅烷类交联剂为乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷中的一种或二者的混合。

所述步骤 S2 中，分散剂、表面活性剂、及碳纳米管三者的重量百分比为：分散剂≤10%、表面活性剂≤10%、80%≤碳纳米管＜100%。

所述分散剂为聚乙烯醇；

所述表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基硫酸钠、月桂基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠中的一种或多种。

所述步骤 S3 中，第一种液体与第二种液体的体积比为：10:1 ~ 1:10。

所述步骤 S4 中，所述极性溶剂为乙醇;

所述混合液体与极性溶剂的体积比为：1:10 ~ 10:1;

待喷雾干燥的浆料的粘度为：0.1 cp~50cp。

所述待喷雾干燥的浆料的粘度≤10 cp。

所述步骤 S5 中，喷雾造粒干燥机的入口温度为 150℃ ~ 500℃，出口温度为 0℃ ~ 200℃，转盘转速为 50rpm ~ 150rpm;

所述步骤 S6 中，升温后的温度为 75℃ ~ 85℃，保温的时间为 4h ~ 5h。

本发明还提供一种导电胶，包括经上述碳纳米管导电微球的制备方法所制备出的碳纳米管导电微球。

本发明还提供一种碳纳米管导电微球的制备方法，包括如下步骤:

步骤 S1、提供苯乙烯单体、交联剂、及引发剂，将所述苯乙烯单体、交联剂、及引发剂按比例混合，得到第一种液体;

步骤 S2、提供分散剂、表面活性剂、及碳纳米管，将所述分散剂、表面活性剂、及碳纳米管溶解、分散在乙醇中，得到第二种液体;

步骤 S3、将第一种液体与第二种液体按比例混合，得到混合液体;

步骤 S4、将所述混合液体溶于极性溶剂中，得到待喷雾干燥的浆料;

步骤 S5、将所述待喷雾干燥的浆料放入喷雾造粒干燥机中，控制喷雾造粒干燥机的入口温度、出口温度、压力、及转盘转速，使所述极性溶剂快速蒸发，所述分散剂将苯乙烯单体、交联剂、引发剂、及碳纳米管粘结成型为碳纳米管导电微球雏形;

步骤 S6、升温并保温，使所述碳纳米管导电微球雏形内的苯乙烯单体、交联剂、及引发剂充分反应交联，得到碳纳米管导电微球;

其中，所述步骤 S1 中，苯乙烯单体、交联剂、及引发剂三者的重量百分比为：60%≤苯乙烯单体≤90%，10%≤交联剂≤40%，引发剂≤5%;

所述交联剂为二乙烯基苯、过氧化物交联剂、硅烷类交联剂中的一种或多种;

所述引发剂为亚硫酸氢钠、过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化二苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、偶氮二异丁氰中的一种或多种;

其中，所述步骤 S2 中，分散剂、表面活性剂、及碳纳米管三者的重量百分比为：分散剂≤10%、表面活性剂≤10%、80%≤碳纳米管＜100%。

本发明的有益效果：本发明提供的一种碳纳米管导电微球的制备方法，与现有的先制备塑料或树脂微球再镀导电金属的两步法相比较，不需要分别制备塑料或树脂微球与导电层，而是以喷雾造粒的方式使得苯乙烯单体、交联剂、及引发剂发生交联反应形成聚合物微球的同时将碳纳米管掺杂在

聚合物微球内，仅需一步便制备出以碳纳米管作为导电介质的碳纳米管导电微球，能够简化工艺，减少工序，节约成本；碳纳米管掺杂于聚合物微球内，能够减轻碳纳米管与树脂热失配的影响，保证导电微球的导电性能；且整个制备过程无重金属盐，能够降低生物毒性，不污染环境。本发明提供的一种导电胶，包括经上述碳纳米管导电微球的制备方法所制备出的碳纳米管导电微球，该碳纳米管导电微球易于制作，成本较低，受热失配的影响较小，导电性能优良，且不污染环境。

附图说明

为了能更进一步了解本发明的特征以及技术内容，请参阅以下有关本发明的详细说明与附图，然而附图仅提供参考与说明用，并非用来对本发明加以限制。

附图中，

图 1 为本发明的碳纳米管导电微球的制备方法的流程图。

具体实施方式

为更进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果，以下结合本发明的优选实施例及其附图进行详细描述。

请参阅 1，本发明首先提供一种碳纳米管导电微球的制备方法，包括如下步骤：

步骤 S1、提供苯乙烯单体、交联剂、及引发剂，将所述苯乙烯单体、交联剂、及引发剂按比例混合，得到第一种液体。

具体地，所述苯乙烯单体、交联剂、及引发剂三者的重量百分比为：60%≤苯乙烯单体≤90%，10%≤交联剂≤40%，引发剂≤5%。

所述交联剂为二乙烯基苯（DVB）、过氧化物交联剂、硅烷类交联剂中的一种或多种。进一步地，所述过氧化物交联剂为过氧化二异丙苯（DCP）、过氧化苯甲酰（BPO）、二叔丁基过氧化物（DTBP）、过氧化氢二异丙苯（DBHP）中的一种或多种；所述硅烷类交联剂为乙烯基三乙氧基硅烷（例如美国联合碳化物公司的 A1522）、乙烯基三乙氧基硅烷（例如美国联合碳化物公司的 A151）中的一种或二者的混合。

所述引发剂为亚硫酸氢钠（$NaHSO_3$）、过硫酸铵（$(NH_4)_2S_2O_8$）、过硫酸钾（$K_2S_2O_8$）、过氧化二苯甲酰（BPO）、过氧化苯甲酸叔丁酯（BPB）、偶氮二异丁氰（AIBN）中的一种或多种。

步骤 S2、提供分散剂、表面活性剂、及碳纳米管，将所述分散剂、表

面活性剂、及碳纳米管溶解、分散在乙醇中，得到第二种液体。

步骤 S3、将第一种液体与第二种液体按比例混合，得到混合液体。

具体地，第一种液体与第二种液体的体积比为：10:1 ~ 1:10，通过这个比例来调节后续步骤中所形成的聚苯乙烯树脂微球与碳纳米管的比例以调节最终制得的碳纳米管导电微球的力学性能和电学性能。

所述分散剂、表面活性剂、及碳纳米管三者的重量百分比为：分散剂≤10%、表面活性剂≤10%、80%≤碳纳米管＜100%。

进一步地，所述分散剂为聚乙烯醇（PVA）；所述表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）、十二烷基硫酸钠（SDS）、月桂基硫酸钠（SLS）、十二烷基苯磺酸钠（SDBS）中的一种或多种。

步骤 S4、将所述混合液体溶于乙醇等极性溶剂中，得到待喷雾干燥的浆料。

具体地，所述混合液体与极性溶剂的体积比为：1:10 ~ 10:1，通过这个比例来调节所述待喷雾干燥的浆料的粘度，使得待喷雾干燥的浆料的粘度为：0.1 cp~50cp，优选待喷雾干燥的浆料的粘度≤10 cp。

步骤 S5、将所述待喷雾干燥的浆料放入喷雾造粒干燥机中，控制喷雾造粒干燥机的入口温度在 150℃ ~ 500℃、出口温度在 0℃ ~ 200℃、转盘转速在 50rpm ~ 150rpm、及压力，使 90%以上的极性溶剂在 20 秒内快速蒸发，所述浆料初步干燥，所述分散剂起到粘结剂的作用而将苯乙烯单体、交联剂、引发剂、及碳纳米管粘结成型为碳纳米管导电微球雏形。

该步骤 S5 通过喷雾造粒干燥机来进行喷雾造粒，将所述待喷雾干燥的浆料喷入喷雾造粒干燥机的造粒塔，在喷雾热风的作用下，所述待喷雾干燥的浆料干燥、团聚，从而得到球状团粒，即碳纳米管导电微球雏形，且在碳纳米管导电微球雏形中，苯乙烯单体、交联剂、引发剂、及碳纳米管是相互混合掺杂的。

使用喷雾造粒干燥机的优势在于干燥速度快，可通过调节所述待喷雾干燥的浆料的粘度、喷雾造粒干燥机的入口温度、出口温度、转盘转速、压力、风机速度等参数来调节碳纳米管导电微球雏形的粒径大小、粒径分布等，工艺可调节性能较好。

步骤 S6、升温至 75℃ ~ 85℃并保温 4h ~ 5h，使所述碳纳米管导电微球雏形内的苯乙烯单体、交联剂、及引发剂充分反应交联，得到碳纳米管导电微球，并提高碳纳米管导电微球的内聚力及机械强度。

上述方法使得苯乙烯单体、交联剂、及引发剂发生交联反应形成聚合物微球的同时将碳纳米管掺杂在聚合物微球内，而不是像现有技术那样应

用两步法先制备塑料或树脂微球再镀导电金属，因此可以称为“一步法”，能够简化工艺，减少工序，节约成本；所述碳纳米管作为导电介质起到导电作用，所述聚合物微球起到支撑作用并在受热压时产生变形，由于碳纳米管是掺杂在聚合物微球内，能够减轻碳纳米管与树脂热失配的影响，保证导电微球的导电性能；另外，整个制备过程无重金属盐，能够降低生物毒性，不污染环境。

基于同一发明构思，本发明还提供一种导电胶，包括胶材、及分散在所述胶材内的碳纳米管导电微球。所述胶材可选择 ACF 导电胶胶材；所述碳纳米管导电微球经上述方法制备，即碳纳米管掺杂在聚合物微球内，该碳纳米管导电微球易于制作，成本较低，受热失配的影响较小，导电性能优良，且不污染环境。

综上所述，本发明的碳纳米管导电微球的制备方法，与现有的先制备塑料或树脂微球再镀导电金属的两步法相比较，不需要分别制备塑料或树脂微球与导电层，而是以喷雾造粒的方式使得苯乙烯单体、交联剂、及引发剂发生交联反应形成聚合物微球的同时将碳纳米管掺杂在聚合物微球内，仅需一步便制备出以碳纳米管作为导电介质的碳纳米管导电微球，能够简化工艺，减少工序，节约成本；碳纳米管掺杂于聚合物微球内，能够减轻碳纳米管与树脂热失配的影响，保证导电微球的导电性能；且整个制备过程无重金属盐，能够降低生物毒性，不污染环境。本发明的导电胶，包括经上述碳纳米管导电微球的制备方法所制备出的碳纳米管导电微球，该碳纳米管导电微球易于制作，成本较低，受热失配的影响较小，导电性能优良，且不污染环境。

以上所述，对于本领域的普通技术人员来说，可以根据本发明的技术方案和技术构思作出其他各种相应的改变和变形，而所有这些改变和变形都应属于本发明后附的权利要求的保护范围。

权 利 要 求

1、一种碳纳米管导电微球的制备方法，包括如下步骤：

步骤 S1、提供苯乙烯单体、交联剂、及引发剂，将所述苯乙烯单体、交联剂、及引发剂按比例混合，得到第一种液体；

步骤 S2、提供分散剂、表面活性剂、及碳纳米管，将所述分散剂、表面活性剂、及碳纳米管溶解、分散在乙醇中，得到第二种液体；

步骤 S3、将第一种液体与第二种液体按比例混合，得到混合液体；

步骤 S4、将所述混合液体溶于极性溶剂中，得到待喷雾干燥的浆料；

步骤 S5、将所述待喷雾干燥的浆料放入喷雾造粒干燥机中，控制喷雾造粒干燥机的入口温度、出口温度、压力、及转盘转速，使所述极性溶剂快速蒸发，所述分散剂将苯乙烯单体、交联剂、引发剂、及碳纳米管粘结成型为碳纳米管导电微球雏形；

步骤 S6、升温并保温，使所述碳纳米管导电微球雏形内的苯乙烯单体、交联剂、及引发剂充分反应交联，得到碳纳米管导电微球。

2、如权利要求 1 所述的碳纳米管导电微球的制备方法，其中，所述步骤 S1 中，苯乙烯单体、交联剂、及引发剂三者的重量百分比为：60%≤苯乙烯单体≤90%，10%≤交联剂≤40%，引发剂≤5%；

所述交联剂为二乙烯基苯、过氧化物交联剂、硅烷类交联剂中的一种或多种；

所述引发剂为亚硫酸氢钠、过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化二苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、偶氮二异丁氰中的一种或多种。

3、如权利要求 2 所述的碳纳米管导电微球的制备方法，其中，所述过氧化物交联剂为过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、过氧化氢二异丙苯中的一种或多种；

所述硅烷类交联剂为乙烯基三乙氧基硅烧、乙烯基三乙氧基硅烷中的一种或二者的混合。

4、如权利要求 1 所述的碳纳米管导电微球的制备方法，其中，所述步骤 S2 中，分散剂、表面活性剂、及碳纳米管三者的重量百分比为：分散剂≤10%、表面活性剂≤10%、80%≤碳纳米管＜100%。

5、如权利要求 4 所述的碳纳米管导电微球的制备方法，其中，所述分散剂为聚乙烯醇；

所述表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基硫酸钠、月桂基

硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠中的一种或多种。

6、如权利要求 1 所述的碳纳米管导电微球的制备方法，其中，所述步骤 S3 中，第一种液体与第二种液体的体积比为：10:1 ~ 1:10。

7、如权利要求 1 所述的碳纳米管导电微球的制备方法，其中，所述步骤 S4 中，所述极性溶剂为乙醇;

所述混合液体与极性溶剂的体积比为：1:10 ~ 10:1;

待喷雾干燥的浆料的粘度为：0.1 cp~50cp。

8、如权利要求 7 所述的碳纳米管导电微球的制备方法，其中，所述待喷雾干燥的浆料的粘度≤10 cp。

9、如权利要求 1 所述的碳纳米管导电微球的制备方法，其中，所述步骤 S5 中，喷雾造粒干燥机的入口温度为 150℃ ~ 500℃，出口温度为 0℃ ~ 200℃，转盘转速为 50rpm ~ 150rpm;

所述步骤 S6 中，升温后的温度为 75℃ ~ 85℃，保温的时间为 4h ~ 5h。

10、一种导电胶，包括经权利要求 1 所述的碳纳米管导电微球的制备方法所制备出的碳纳米管导电微球。

11、一种碳纳米管导电微球的制备方法，包括如下步骤:

步骤 S1、提供苯乙烯单体、交联剂、及引发剂，将所述苯乙烯单体、交联剂、及引发剂按比例混合，得到第一种液体;

步骤 S2、提供分散剂、表面活性剂、及碳纳米管，将所述分散剂、表面活性剂、及碳纳米管溶解、分散在乙醇中，得到第二种液体;

步骤 S3、将第一种液体与第二种液体按比例混合，得到混合液体;

步骤 S4、将所述混合液体溶于极性溶剂中，得到待喷雾干燥的浆料;

步骤 S5、将所述待喷雾干燥的浆料放入喷雾造粒干燥机中，控制喷雾造粒干燥机的入口温度、出口温度、压力、及转盘转速，使所述极性溶剂快速蒸发，所述分散剂将苯乙烯单体、交联剂、引发剂、及碳纳米管粘结成型为碳纳米管导电微球雏形;

步骤 S6、升温并保温，使所述碳纳米管导电微球雏形内的苯乙烯单体、交联剂、及引发剂充分反应交联，得到碳纳米管导电微球;

其中，所述步骤 S1 中，苯乙烯单体、交联剂、及引发剂三者的重量百分比为：60%≤苯乙烯单体≤90%，10%≤交联剂≤40%，引发剂≤5%;

所述交联剂为二乙烯基苯、过氧化物交联剂、硅烷类交联剂中的一种或多种;

所述引发剂为亚硫酸氢钠、过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化二苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、偶氮二异丁氰中的一种或多种;

其中，所述步骤 S2 中，分散剂、表面活性剂、及碳纳米管三者的重量百分比为：分散剂≤10%、表面活性剂≤10%、80%≤碳纳米管＜100%。

12、如权利要求 11 所述的碳纳米管导电微球的制备方法，其中，所述过氧化物交联剂为过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、过氧化氢二异丙苯中的一种或多种;

所述硅烷类交联剂为乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷中的一种或二者的混合。

13、如权利要求 11 所述的碳纳米管导电微球的制备方法，其中，所述分散剂为聚乙烯醇;

所述表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基硫酸钠、月桂基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠中的一种或多种。

14、如权利要求 11 所述的碳纳米管导电微球的制备方法，其中，所述步骤 S3 中，第一种液体与第二种液体的体积比为：10:1 ~ 1:10。

15、如权利要求 11 所述的碳纳米管导电微球的制备方法，其中，所述步骤 S4 中，所述极性溶剂为乙醇;

所述混合液体与极性溶剂的体积比为：1:10 ~ 10:1;

待喷雾干燥的浆料的粘度为：0.1 cp~50cp。

16、如权利要求 15 所述的碳纳米管导电微球的制备方法，其中，所述待喷雾干燥的浆料的粘度≤10 cp。

17、如权利要求 11 所述的碳纳米管导电微球的制备方法，其中，所述步骤 S5 中，喷雾造粒干燥机的入口温度为 150℃ ~ 500℃，出口温度为 0℃ ~ 200℃，转盘转速为 50rpm ~ 150rpm;

所述步骤 S6 中，升温后的温度为 75℃ ~ 85℃，保温的时间为 4h ~ 5h。

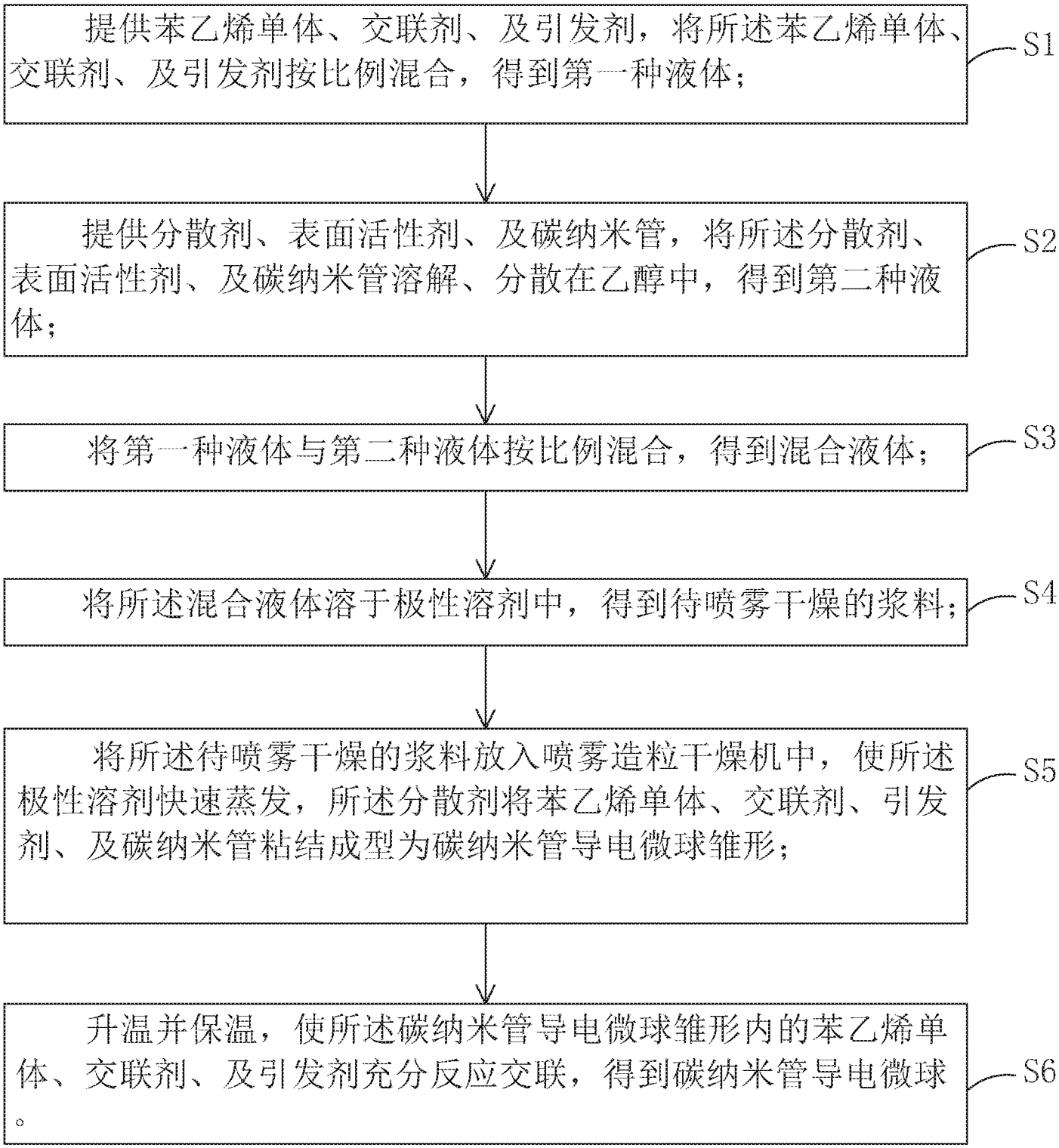

提供苯乙烯单体、交联剂、及引发剂，将所述苯乙烯单体、交联剂、及引发剂按比例混合，得到第一种液体；
S1
提供分散剂、表面活性剂、及碳纳米管，将所述分散剂、表面活性剂、及碳纳米管溶解、分散在乙醇中，得到第二种液体；
S2
将第一种液体与第二种液体按比例混合，得到混合液体；
S3
将所述混合液体溶于极性溶剂中，得到待喷雾干燥的浆料；
S4
将所述待喷雾干燥的浆料放入喷雾造粒干燥机中，使所述极性溶剂快速蒸发，所述分散剂将苯乙烯单体、交联剂、引发剂、及碳纳米管粘结成型为碳纳米管导电微球雏形；
S5
升温并保温，使所述碳纳米管导电微球雏形内的苯乙烯单体、交联剂、及引发剂充分反应交联，得到碳纳米管导电微球。
S6

图1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/088194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 212/08 (2006.01) i; C08F 212/36 (2006.01) i; C08F 230/08 (2006.01) i; C08F 112/08 (2006.01) i; C08K 7/24 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F; C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI, SIPOABS, CNABS, CNTXT, CNKI: 碳纳米管, 苯乙烯, 球, 电, 喷雾, carbon d nano? tube?, cnt?, styrene, phenylethylene, microballoon?, microsphere?, sphere?, electric+, spray+, atomi+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105199641 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.), 30 December 2015 (30.12.2015), description, paragraphs 0006-0016	1-17
A	CN 101850242 A (ZHEJIANG UNIVERSITY), 06 October 2010 (06.10.2010), entire document	1-17
A	CN 105585728 A (THE INSTITUTE OF METAL RESEARCH, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.), 18 May 2016 (18.05.2016), entire document	1-17
A	CN 106520008 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.), 22 March 2017 (22.03.2017), entire document	1-17
A	US 2008/0131685 A1 (KOREA INST. OF SCI. AND TECH.), 05 June 2008 (05.06.2008), entire document	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 January 2018	01 February 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer JIANG, Xufeng Telephone No. (86-10) 61648532

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/088194

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105199641 A	30 December 2015	CN 105199641 B	01 December 2017
CN 101850242 A	06 October 2010	CN 101850242 B	21 November 2012
CN 105585728 A	18 May 2016	None	
CN 106520008 A	22 March 2017	None	
US 2008/0131685 A1	05 June 2008	JP 2008153201 A	03 July 2008
		KR 100787381 B1	24 December 2007
		JP 4732424 B2	27 July 2011

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2017/088194

A. 主题的分类

C08F 212/08(2006.01)i；C08F 212/36(2006.01)i；C08F 230/08(2006.01)i；C08F 112/08(2006.01)i；C08K 7/24(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08F；C08K

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

DWPI,SIPOABS,CNABS,CNTXT,CNKI： 碳纳米管,苯乙烯,球,电,喷雾,carbon d nano?tube?,cnt?,styrene,phenyle-thylene,microballoon?,microsphere?,sphere?, electric+,spray+,atomi+

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 105199641 A (深圳市华星光电技术有限公司) 2015年 12月 30日 (2015-12-30) 说明书第0006-0016段	1-17
A	CN 101850242 A (浙江大学) 2010年 10月 6日 (2010-10-06) 全文	1-17
A	CN 105585728 A (中国科学院金属研究所 等) 2016年 5月 18日 (2016-05-18) 全文	1-17
A	CN 106520008 A (深圳市华星光电技术有限公司) 2017年 3月 22日 (2017-03-22) 全文	1-17
A	US 2008/0131685 A1 (KOREA INST. OF SCI. AND TECH.) 2008年 6月 5日 (2008-06-05) 全文	1-17

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2018年 1月 19日	2018年 2月 1日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 姜旭峰 电话号码 (86-10)61648532

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/088194

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
CN	105199641	A	2015年 12月 30日	CN	105199641	B	2017年 12月 1日
CN	101850242	A	2010年 10月 6日	CN	101850242	B	2012年 11月 21日
CN	105585728	A	2016年 5月 18日		无		
CN	106520008	A	2017年 3月 22日		无		
US	2008/0131685	A1	2008年 6月 5日	JP	2008153201	A	2008年 7月 3日
				KR	100787381	B1	2007年 12月 24日
				JP	4732424	B2	2011年 7月 27日