

(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
2016年11月10日 (10.11.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/176895 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 25/06 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/081724
- (22) 国际申请日: 2015年6月18日 (18.06.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510230420.3 2015年5月7日 (07.05.2015) 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: 胡韬 (HU, Tao); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道9-2号, Guangdong 518132 (CN)。 陈雅惠 (CHEN, Yahui); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道9-2号, Guangdong 518132 (CN)。 李泳锐

(LEE, Yungjui); 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, 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,

[见续页]

(54) Title: METHODS FOR PREPARING GRAPHENE-BASED RESIN SPHERE AND CONDUCTIVE FRAME ADHESIVE THEREOF

(54) 发明名称: 石墨烯基树脂球及其导电框胶的制备方法

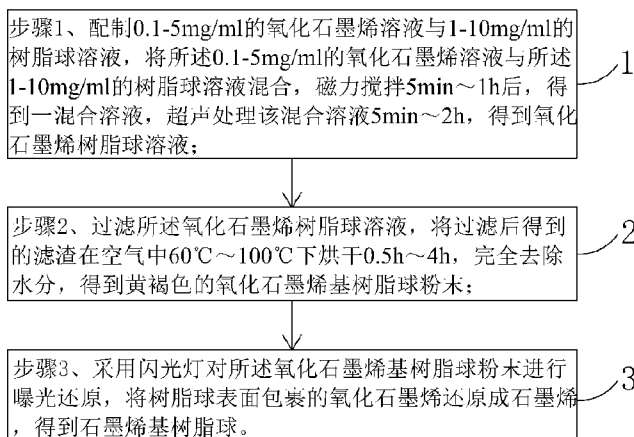


图1

1. STEP 1. FORMULATING A SOLUTION OF A GRAPHENE OXIDE OF 0.1-5 MG/ML AND A SOLUTION OF A RESIN SPHERE OF 1-10 MG/ML, MIXING THE SOLUTION OF A GRAPHENE OXIDE OF 0.1-5 MG/ML AND THE SOLUTION OF A RESIN SPHERE OF 1-10 MG/ML, MAGNETIC STIRRING SAME FOR 5 MIN-1 H, TO OBTAIN A MIXED SOLUTION, AND ULTRASONIC TREATING THE MIXED SOLUTION FOR 5 MIN-2 H, TO OBTAIN A SOLUTION OF A GRAPHENE OXIDE RESIN SPHERE.

2. STEP 2. FILTERING THE SOLUTION OF A GRAPHENE OXIDE RESIN SPHERE, DRYING THE FILTER RESIDUE OBTAINED AFTER THE FILTRATION AT 60°C-100°C IN AIR FOR 0.5 H-4 H, TO COMPLETELY REMOVE THE MOISTURE AND OBTAIN A YELLOWISH-BROWN POWDER OF THE GRAPHENE OXIDE-BASED RESIN SPHERE.

3. STEP 3. USING A FLASH LAMP TO PERFORM EXPOSURE AND REDUCTION ON THE POWDER OF THE GRAPHENE OXIDE-BASED RESIN SPHERE, SO AS TO REDUCE THE GRAPHENE OXIDE COATED ON THE SURFACE OF THE RESIN SPHERE TO A GRAPHENE AND OBTAIN THE GRAPHENE-BASED RESIN SPHERE.

(57) Abstract: Provided is a method for preparing a graphene-based resin sphere, which comprises: mixing a solution of a graphite oxide with a solution of a resin sphere to obtain a solution of a graphene oxide resin sphere, then filtering and drying same so as to obtain a powder of the graphene oxide resin sphere, and then using a flash lamp to perform exposure and reduction so as to obtain the graphene-based resin sphere. Also provided is a method for preparing a conductive frame adhesive, wherein the graphene-based resin sphere and a frame adhesive are subjected to mixing, stirring and defoaming processes. The method uses a green and environmentally friendly flash lamp exposure method to reduce the graphene oxide. The process is simple and easily controlled, can effectively reduce the cost, and can be used for a large-scale production.

(57) 摘要: 提供一种石墨烯基树脂球的制备方法, 包括: 将氧化石墨溶液与树脂球溶液混合得到氧化石墨烯树脂球溶液, 而后过滤干燥得到氧化石墨烯树脂球粉末, 再采用闪光灯进行曝光还原可得石墨烯基树脂球。另提供一种导电框胶的制备方法, 将石墨烯基树脂球与框胶进行混胶、搅拌和脱泡工艺即可。该方法使用绿色环保的闪光灯曝光法还原氧化石墨烯, 工艺简单易控, 能有效降低成本, 可用于大规模生产。



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))。

石墨烯基树脂球的制备方法与导电框胶的制备方法

技术领域

5 本发明涉及平面显示器领域，尤其涉及一种石墨烯基树脂球的制备方法与导电框胶的制备方法。

背景技术

10 目前，在液晶显示（Liquid Crystal Display，LCD）产业中常用掺有导电金球（Au ball）的框胶来导通上下基板。当基板贴合后，导电金球外层的金/镍包裹层能够传输电子（电导率要求达到 2.4×10^5 S/cm），导电金球内核具有弹性的树脂球能够缓冲贴合后的压力。传统导电金球的生产是使用化学镀法在直径为 5~8 μ m 的树脂球表面进行金/镍的包裹，此法耗能大，过程中易产生重金属污染，而且金的价格昂贵，增加了成本。

15 石墨烯由于其优异的电子传输能力（电导率约为 10^6 S/cm），优良的机械性能和良好的柔性（杨氏模量约 1060 GPa，断裂强度 130 GPa），稳定的化学性质，完全可以取代金/镍层包裹在树脂球表面，形成具有优异导电性能的石墨烯基导电球。它不仅能够导通上下基板，而且导热性能优异（导热系数高达 5300 W/m/K）的石墨烯纳米片还能提高框胶的加热固化效率，使框胶固化更加均匀。因此如何将石墨烯良好的包裹住树脂球成为了制作
20 石墨烯基导电球的关键。由于纯的石墨烯纳米片之间的范德华作用，在水溶液中石墨烯片易络合沉淀，很难分散成固含量较高的石墨烯溶液。当与分散较好的树脂球溶液混合时，无法有效地包裹住树脂球。一般采用对石墨烯片进行表面处理如酸化或者表面活性剂分散来改善石墨烯溶液的分散性，但是，一方面所得石墨烯分散液固含量仍然较低，增加了成本；另一
25 方面这些处理如酸化会破坏石墨烯纳米片表面的电子传导，不导电表面活性剂的引入等会严重降低石墨烯复合材料的电子传导能力。

30 氧化石墨烯一般采用化学氧化法剥离石墨片后超声处理获得。由于强氧化剂的作用，在氧化石墨烯纳米片表面和四周生成大量的含氧基团，如环氧基，羟基，羧基等，基于分子间斥力作用，水分子很容易渗透到氧化石墨烯各层纳米片，使其具有高亲水特性，通过简单的超声就很容易得到层层剥离的单层或少层氧化石墨烯溶液，而且固含量可控。得益于这些含氧基团的电子吸附和氧化石墨烯纳米片的范德华力，氧化石墨烯纳米片可以与诸多化合物如氧化物、有机树脂材料等形成稳定的复合结构，从而成

为液相制备石墨烯基复合材料的有效前驱物。对于尺寸合适的树脂球类(粒径范围为 1~10 μ m, 树脂球可为聚苯乙烯、聚丙烯酸树脂等聚合物微球), 氧化石墨烯纳米片都可以包覆在树脂球表面, 形成稳定的核壳结构。但是, 这些氧化石墨烯的含氧功能基团会导致氧化石墨烯导电性差, 从而严重影响了氧化石墨烯复合物在导电材方面的应用。因此如何采用有效地、可工业应用的方法, 将氧化石墨烯还原成石墨烯是目前研究的热点。

为提高氧化石墨烯的导电性, 目前通常采用化学还原剂(氢化硫、肼、对苯二酚、氢氧化钠、氢氧化钾、铝粉)还原氧化石墨烯, 但是此工艺耗费时间较长, 所用化学试剂如水合肼等有剧毒, 不适合大规模生产; 另外还可以使用热冲击手段(900-1100 $^{\circ}$ C)来去除含氧基, 但此法能耗较高, 高温时能够破坏复合材料中的其它部分, 如树脂球会在高温下分解裂解等。

发明内容

本发明的目的在于提供一种石墨烯基树脂球的制备方法, 使用绿色环保的闪光灯曝光法还原氧化石墨烯, 工艺简单易控, 可用于大规模生产。

本发明的目的还在于提供一种导电框胶的制备方法, 采用石墨烯基树脂球作为导电粒子代替目前导电框胶中常用的导电金球, 所述石墨烯基树脂球的制备工艺绿色环保, 能够避免导电金球生产过程中产生的重金属污染; 并且所述石墨烯基树脂球的制备过程中使用的氧化石墨烯是大规模制备石墨烯材料的有效前驱体, 来源广泛, 能够有效地降低成本。

为实现上述目的, 本发明提供一种石墨烯基树脂球的制备方法, 其包括以下步骤:

步骤 1、配制 0.1-5mg/ml 的氧化石墨烯溶液与 1-10mg/ml 的树脂球溶液, 将所述 0.1-5mg/ml 的氧化石墨烯溶液与所述 1-10mg/ml 的树脂球溶液混合, 磁力搅拌 5min~1h 后, 得到一混合溶液, 超声处理该混合溶液 5min~2h, 得到氧化石墨烯树脂球溶液;

步骤 2、过滤所述氧化石墨烯树脂球溶液, 将过滤后得到的滤渣在空气中 60 $^{\circ}$ C~100 $^{\circ}$ C 下烘干 0.5h~4h, 完全去除水分, 得到黄褐色的氧化石墨烯基树脂球粉末;

步骤 3、采用闪光灯对所述氧化石墨烯基树脂球粉末进行曝光还原, 将树脂球表面包裹的氧化石墨烯还原成石墨烯, 得到石墨烯基树脂球。

所述步骤 1 中, 所述树脂球溶液由树脂球通过超声处理分散在水溶液中制得。

所述步骤 1 中, 所述树脂球的材料为聚苯乙烯或聚丙烯酸树脂, 所述

树脂球的粒径范围为 1~10 μm 。

所述步骤 2 中，使用抽滤装置对氧化石墨烯树脂球溶液进行过滤。

所述步骤 1 中，磁力搅拌的时间为 10min，超声处理的时间为 30min；
所述步骤 2 中，将过滤后得到的滤渣在空气中 80℃ 下烘干 2h。

5 所述步骤 3 中，所述闪光灯的曝光能量范围为 0.5-3 J/cm²。

所述步骤 3 中，在曝光过程中，当所述氧化石墨烯基树脂球粉末颜色变黑，并伴有噼啪声时，暂时停止曝光并搅动该粉末，再继续曝光，重复曝光与搅动多次，直到无噼啪声为止，所述氧化石墨烯基树脂球粉末即被还原完毕。

10 本发明还提供一种石墨烯基树脂球的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1、配制 0.1-5mg/ml 的氧化石墨烯溶液与 1-10mg/ml 的树脂球溶液，将所述 0.1-5mg/ml 的氧化石墨烯溶液与所述 1-10mg/ml 的树脂球溶液混合，磁力搅拌 5min ~ 1h 后，得到一混合溶液，超声处理该混合溶液 5min ~ 2h，得到氧化石墨烯树脂球溶液；

15 步骤 2、过滤所述氧化石墨烯树脂球溶液，将过滤后得到的滤渣在空气中 60℃ ~ 100℃ 下烘干 0.5h ~ 4h，完全去除水分，得到黄褐色的氧化石墨烯基树脂球粉末；

步骤 3、采用闪光灯对所述氧化石墨烯基树脂球粉末进行曝光还原，将树脂球表面包裹的氧化石墨烯还原成石墨烯，得到石墨烯基树脂球；

20 其中，所述步骤 1 中，所述树脂球溶液由树脂球通过超声处理分散在水溶液中制得；

其中，所述步骤 1 中，所述树脂球的材料为聚苯乙烯或聚丙烯酸树脂，所述树脂球的粒径范围为 1~10 μm ；

其中，所述步骤 2 中，使用抽滤装置对氧化石墨烯树脂球溶液进行过滤。
25

本发明还提供一种导电框胶的的制备方法，其包括以下步骤：

步骤 10、采用上述的石墨烯基树脂球的制备方法制备出石墨烯基树脂球；

30 步骤 20、将石墨烯基树脂球与框胶进行混胶、搅拌和脱泡工序，完成调胶过程，得到一种导电框胶。

所述步骤 20 中，所述石墨烯基树脂球与所述框胶按 1: 40 的质量比混合。

所述步骤 20 中，所述石墨烯基树脂球与所述框胶进行混合后，将混合物放入调胶筒内，再将调胶筒放入可以自转和公转的旋转机中进行搅拌和

脱泡工序。

本发明提供的一种石墨烯基树脂球的制备方法，相较于现有技术具有以下优点：

5 (1) 本发明使用绿色环保的闪光灯曝光法还原氧化石墨烯，工艺简单易控，可用于大规模生产，为石墨烯基树脂球作为导电粒子在导电框胶中广泛应用构筑了有效的技术保障；

(2) 本发明制备的石墨烯基树脂球除可应用于液晶面板封装用的导电框胶以外，还可以应用于半导体行业中被广泛应用的各向异性导电胶 (ACP) 和各向异性导电膜 (ACF) 等导电材中，因此具有极大的商业开发
10 价值和巨大的市场应用前景。

本发明提供的一种导电框胶的制备方法，相较于现有技术具有以下优点：

(I) 采用石墨烯基树脂球作为导电粒子，代替目前导电框胶中常用的导电金球，能够避免导电金球生产过程中产生的重金属污染问题；

15 (II) 制备石墨烯基树脂球的工艺绿色环保，简单易控；

(III) 制备石墨烯基树脂球时使用的氧化石墨烯是大规模制备石墨烯材料的有效前驱体，来源广泛，能够有效地降低成本。

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。
20

附图说明

下面结合附图，通过对本发明的具体实施方式详细描述，将使本发明的技术方案及其它有益效果显而易见。

25 附图中，

图 1 为本发明的石墨烯基树脂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。
30

请参阅图 1，本发明首先提供一种石墨烯基树脂球的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1、配制 0.1-5mg/ml 的氧化石墨烯溶液与 1-10mg/ml 的树脂球溶液，将所述 0.1-5mg/ml 的氧化石墨烯溶液与所述 1-10mg/ml 的树脂球溶液

混合，磁力搅拌 5min ~ 1h 后，得到一混合溶液，超声处理该混合溶液 5min ~ 2h，得到氧化石墨烯树脂球溶液。

可以观察到该氧化石墨烯树脂球溶液具有很好的分散性，此时，由于氧化石墨烯表面含氧基团的作用，柔性的氧化石墨烯片能够将树脂球紧密的包裹住。

其中，所述树脂球溶液由树脂球通过超声处理分散在水溶液中制得；

具体的，所述树脂球的材料为聚苯乙烯或聚丙烯酸树脂，所述树脂球的粒径范围为 1~10 μm ，优选的，所述树脂球的粒径范围为 5~8 μm 。

优选的，所述步骤 1 中，磁力搅拌的时间为 10min，超声处理的时间为 30min。

步骤 2、使用抽滤装置过滤所述氧化石墨烯树脂球溶液，将过滤后得到的滤渣在空气中 60 $^{\circ}\text{C}$ ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 0.5h ~ 4h，完全去除水分，得到黄褐色的氧化石墨烯基树脂球粉末。

优选的，所述步骤 2 中，将过滤后得到的滤渣在空气中 80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 2h。

步骤 3、采用闪光灯对所述氧化石墨烯基树脂球粉末进行曝光还原，将树脂球表面包裹的氧化石墨烯还原成石墨烯，得到石墨烯基树脂球。

其中，该闪光灯为普通闪光灯即可，所述闪光灯的曝光能量范围为 0.5-3 J/cm²；

在曝光过程中，会观察到所述氧化石墨烯基树脂球粉末颜色变黑，并伴有噼啪声，为了使反应更彻底，可以暂时停止曝光并将粉末搅动下，再继续曝光，重复曝光与搅动几次，直到无噼啪声为止，所述氧化石墨烯基树脂球粉末即被还原完毕，获得石墨烯基树脂球。

本发明提供的一种石墨烯基树脂球的制备方法，使用绿色环保的闪光灯曝光法还原氧化石墨烯，工艺简单易控，可用于大规模生产。

本发明制备的石墨烯基树脂球除可应用于液晶面板封装用的导电框胶以外，还可以应用于半导体行业中被广泛应用的各向异性导电胶（ACP）和各向异性导电膜（ACF）等导电材中，因此具有极大的商业开发价值和巨大的市场应用前景。

本发明还提供一种导电框胶的的制备方法，其包括以下步骤：

步骤 10、采用上述石墨烯基树脂球的制备方法制备出石墨烯基树脂球；

步骤 20、将石墨烯基树脂球与框胶进行混胶、搅拌和脱泡工序，完成调胶过程，得到一种导电框胶。

具体的，所述步骤 20 中，所述石墨烯基树脂球与框胶按 1: 40 的质量比进行混合，然后将混合物放入调胶筒内，再将调胶筒放入可以自转和公

转的旋转机中进行搅拌和脱泡工序。

本发明提供的一种导电框胶的制备方法，采用石墨烯基树脂球作为导电粒子，代替目前导电框胶中常用的导电金球，能够避免导电金球生产过程中产生的重金属污染问题；该方法中制备石墨烯基树脂球的工艺绿色环保，简单易控；制备石墨烯基树脂球时使用的氧化石墨烯是大规模制备石墨烯材料的有效前驱体，来源广泛，能够有效地降低成本。

进一步的，本发明还提供一种采用上述方法制备的导电框胶封装液晶显示面板的方法，具体操作为：

提供彩膜基板和阵列基板，使用机台在所述彩膜基板或者阵列基板上进行点胶，将所述彩膜基板与阵列基板对组后压合在一起，对导电框胶进行加热固化后，即得到采用含石墨烯基树脂球的导电框胶封装完毕的液晶显示面板，该液晶显示面板中，所述彩膜基板与阵列基板通过导电框胶电性连接；

在所述导电框胶的加热固化过程中，由于石墨烯基树脂球上的石墨烯片的优异导热能力，可以提高导电框胶的固化效率，使固化更均匀；另外，由于石墨烯的优良力学性能，可以有效缓和上下基板贴合时的压力，能够很好的支撑上下基板，保持基板间隙的稳定性，并保证液晶盒厚的一致性，减少边缘 Mura 的产生。

综上所述，本发明提供的一种石墨烯基树脂球的制备方法，使用绿色环保的闪光灯曝光法还原氧化石墨烯，工艺简单易控，可用于大规模生产。本发明提供的一种导电框胶的制备方法，采用石墨烯基树脂球作为导电粒子代替目前导电框胶中常用的导电金球，所述石墨烯基树脂球的制备工艺绿色环保，能够避免导电金球生产过程中产生的重金属污染；并且所述石墨烯基树脂球的制备过程中使用的氧化石墨烯是大规模制备石墨烯材料的有效前驱体，来源广泛，能够有效地降低成本。

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权利要求的保护范围。

权 利 要 求

1、一种石墨烯基树脂球的制备方法，包括以下步骤：

步骤1、配制0.1-5mg/ml的氧化石墨烯溶液与1-10mg/ml的树脂球溶液，
5 将所述0.1-5mg/ml的氧化石墨烯溶液与所述1-10mg/ml的树脂球溶液混合，
磁力搅拌5min~1h后，得到一混合溶液，超声处理该混合溶液5min~2h，
得到氧化石墨烯树脂球溶液；

步骤2、过滤所述氧化石墨烯树脂球溶液，将过滤后得到的滤渣在空气
10 中60℃~100℃下烘干0.5h~4h，完全去除水分，得到黄褐色的氧化石墨烯
基树脂球粉末；

步骤3、采用闪光灯对所述氧化石墨烯基树脂球粉末进行曝光还原，将
树脂球表面包裹的氧化石墨烯还原成石墨烯，得到石墨烯基树脂球。

2、如权利要求1所述的石墨烯基树脂球的制备方法，其中，所述步骤
1中，所述树脂球溶液由树脂球通过超声处理分散在水溶液中制得。

15 3、如权利要求1所述的石墨烯基树脂球的制备方法，其中，所述步骤
1中，所述树脂球的材料为聚苯乙烯或聚丙烯酸树脂，所述树脂球的粒径范
围为1~10μm。

4、如权利要求1所述的石墨烯基树脂球的制备方法，其中，所述步骤
2中，使用抽滤装置对氧化石墨烯树脂球溶液进行过滤。

20 5、如权利要求1所述的石墨烯基树脂球的制备方法，其中，所述步骤
1中，磁力搅拌的时间为10min，超声处理的时间为30min；所述步骤2中，
将过滤后得到的滤渣在空气中80℃下烘干2h。

6、如权利要求1所述的石墨烯基树脂球的制备方法，其中，所述步骤
3中，所述闪光灯的曝光能量范围为0.5-3 J/cm²。

25 7、如权利要求1所述的石墨烯基树脂球的制备方法，其中，所述步骤
3中，在曝光过程中，当所述氧化石墨烯基树脂球粉末颜色变黑，并伴有噼
啪声时，暂时停止曝光并搅动该粉末，再继续曝光，重复曝光与搅动多次，
直到无噼啪声为止，所述氧化石墨烯基树脂球粉末即被还原完毕。

8、一种石墨烯基树脂球的制备方法，包括以下步骤：

30 步骤1、配制0.1-5mg/ml的氧化石墨烯溶液与1-10mg/ml的树脂球溶液，
将所述0.1-5mg/ml的氧化石墨烯溶液与所述1-10mg/ml的树脂球溶液混合，
磁力搅拌5min~1h后，得到一混合溶液，超声处理该混合溶液5min~2h，
得到氧化石墨烯树脂球溶液；

步骤 2、过滤所述氧化石墨烯树脂球溶液，将过滤后得到的滤渣在空气中 60℃ ~ 100℃ 下烘干 0.5h ~ 4h，完全去除水分，得到黄褐色的氧化石墨烯基树脂球粉末；

5 步骤 3、采用闪光灯对所述氧化石墨烯基树脂球粉末进行曝光还原，将树脂球表面包裹的氧化石墨烯还原成石墨烯，得到石墨烯基树脂球；

其中，所述步骤 1 中，所述树脂球溶液由树脂球通过超声处理分散在水溶液中制得；

其中，所述步骤 1 中，所述树脂球的材料为聚苯乙烯或聚丙烯酸树脂，所述树脂球的粒径范围为 1~10μm；

10 其中，所述步骤 2 中，使用抽滤装置对氧化石墨烯树脂球溶液进行过滤。

9、如权利要求 8 所述的石墨烯基树脂球的制备方法，其中，所述步骤 1 中，磁力搅拌的时间为 10min，超声处理的时间为 30min；所述步骤 2 中，将过滤后得到的滤渣在空气中 80℃ 下烘干 2h。

15 10、如权利要求 8 所述的石墨烯基树脂球的制备方法，其中，所述步骤 3 中，所述闪光灯的曝光能量范围为 0.5-3 J/cm²。

11、如权利要求 8 所述的石墨烯基树脂球的制备方法，其中，所述步骤 3 中，在曝光过程中，当所述氧化石墨烯基树脂球粉末颜色变黑，并伴有噼啪声时，暂时停止曝光并搅动该粉末，再继续曝光，重复曝光与搅动
20 多次，直到无噼啪声为止，所述氧化石墨烯基树脂球粉末即被还原完毕。

12、一种导电框胶的制备方法，包括以下步骤：

步骤 10、采用如权利要求 1 所述的石墨烯基树脂球的制备方法制备出石墨烯基树脂球；

25 步骤 20、将石墨烯基树脂球与框胶进行混胶、搅拌和脱泡工序，完成调胶过程，得到一种导电框胶。

13、如权利要求 12 所述的导电框胶的制备方法，其中，所述步骤 20 中，所述石墨烯基树脂球与所述框胶按 1: 40 的质量比混合。

14、如权利要求 12 所述的导电框胶的制备方法，其中，所述步骤 20 中，所述石墨烯基树脂球与所述框胶进行混合后，将混合物放入调胶筒内，
30 再将调胶筒放入可以自转和公转的旋转机中进行搅拌和脱泡工序。

步骤1、配制0.1-5mg/ml的氧化石墨烯溶液与1-10mg/ml的树脂球溶液，将所述0.1-5mg/ml的氧化石墨烯溶液与所述1-10mg/ml的树脂球溶液混合，磁力搅拌5min~1h后，得到一混合溶液，超声处理该混合溶液5min~2h，得到氧化石墨烯树脂球溶液；

1

步骤2、过滤所述氧化石墨烯树脂球溶液，将过滤后得到的滤渣在空气中60℃~100℃下烘干0.5h~4h，完全去除水分，得到黄褐色的氧化石墨烯基树脂球粉末；

2

步骤3、采用闪光灯对所述氧化石墨烯基树脂球粉末进行曝光还原，将树脂球表面包裹的氧化石墨烯还原成石墨烯，得到石墨烯基树脂球。

3

图1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/081724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 25/06 (2006.01) i; C08L 33/00 (2006.01) i; C08K 3/04 (2006.01) i; C08J 3/12 (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)

C08L; C08K; C08J

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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, CA; graphene, resin sphere, flash lamp, graphene oxide, deoxidize, reduction

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102161785 A (SICHUAN UNIVERSITY) 24 August 2011 (24.08.2011) description, paragraphs [0003]-[0014]	1-14
Y	CN 103022483 A (NANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 03 April 2013 (03.04.2013) description, paragraphs [0005]-[0020]	1-14
A	CN 103508447 A (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 15 January 2014 (15.01.2014) description, paragraphs [0004]-[0010]	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 28 December 2015	Date of mailing of the international search report 26 January 2016
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 SHA, Ke Telephone No. (86-10) 82246918

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/081724

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102161785 A	24 August 2011	CN 102161785 B	13 February 2013
CN 103022483 A	03 April 2013	None	
CN 103508447 A	15 January 2014	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/081724

A. 主题的分类

C08L 25/06(2006.01)i; C08L 33/00(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08J 3/12(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)

C08L, C08K, C08J

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))

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, CA:, 石墨烯, 氧化石墨烯, 还原, 闪光灯, 光还原, graphene, resin sphere, flash lamp, graphene oxide, deoxidize, reduction

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
Y	CN 102161785 A (四川大学) 2011年 8月 24日 (2011 - 08 - 24) 说明书第[0003]-[0014]段	1-14
Y	CN 103022483 A (南京工业大学) 2013年 4月 3日 (2013 - 04 - 03) 说明书第[0005]-[0020]段	1-14
A	CN 103508447 A (海洋王照明科技股份有限公司等) 2014年 1月 15日 (2014 - 01 - 15) 说明书第[0004]-[0010]段	1-14

☐ 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

2015年 12月 28日

国际检索报告邮寄日期

2016年 1月 26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

授权官员

沙柯

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)82246918

国际申请号
PCT/CN2015/081724

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	102161785	A	2011年 8月 24日	CN	102161785 B	2013年 2月 13日
CN	103022483	A	2013年 4月 3日	无		
CN	103508447	A	2014年 1月 15日	无		

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)