

基于专利分析的发光纤维技术研究进展

刘龙敏

(清源创新实验室 福建泉州 362801)

摘要: 本综述针对发光纤维技术领域的国内外专利情况作了全面深入的分析, 根据专利申请趋势、国内外技术分布等, 详细分析了制备方法技术, 提出了发光纤维的发展趋势。

关键词: 发光纤维; 夜光纤维; 光致变色纤维; 蓄光纤维; 发光丝; 发光纱

引言

发光纤维是一种通过光照或紫外线或红外线照射吸收能量, 然后将其转化成光辐射的特殊纤维。根据所添加发光材料的不同, 发光纤维主要分为夜光型纤维和荧光型纤维。

夜光纤维又称为蓄光纤维, 国外又称磷光纤维, 指从外界吸收太阳光或者人造光等光能并且在光源除去后可将这部分能量以可见光的形势散发出来的一种纤维材料。最大的特征是具有优良的余辉性能。荧光型纤维别名安全纤维, 根据不同的致光源可分为红外荧光纤维和紫外荧光纤维。红外荧光纤维可把低能级光转换为高能级光, 且激发光源为不可见光, 所以红外荧光纤维材料多用于防伪方面, 又称荧光防伪纤维。紫外荧光纤维指的是在紫外光的作用下可以发出各种颜色的光, 但紫光消失后又回复原色的纤维, 又称作光致变色纤维^[1]。

发光纤维由于具备可持续性、环保性、节能性等优点, 受到各行各业的广泛关注。已被广泛应用于功能服饰(户外运动、夜间作业、消防服、矿井服装)、装饰服饰、防伪等领域^[2]。近年来随着人们生活水平提高, 在时尚娱乐领域, 特别是儿童鞋服上应用越来越多。

专利分析是基于专利文献中的专利信息, 结合数学统计分析的方法, 提炼出有价值的研究报告^[3]。根据专利申请活动的状态, 可以分析预测新技术市场的开拓以及对经济发展的影响。目前, 专利分析已在各种学术研究中得到运用, 但现有文献未见有从专利角度对发光纤维技术进行研究, 本文基于专利视角, 对发光纤维技术特别是制备技术进行专利技术分析, 以探究国内外发光纤维技术的技术现状和发展趋势。

1 专利数据来源与方法

选用 Patsnap 专利数据库, 结合欧专局的 EPOQUE 数据库和中国专利局的 CPRS 数据库, 以中英文、别称及近义词等作为检索关键词构建检索式, 检索国内外相关专利^[4], 经检索后, 通过粗略人工浏览, 利用关键词或 IPC 分类号, 将明显不相关的数据剔除掉; 最后, 通过深入人工浏览, 进一步通过发明内容判断剔除不相关数据。将筛选后的文献作为分析的数据样本。

获得全球关于发光纤维技术的相关专利申请, 申请数量的统计范围是目前已公开的专利, 检索申请日期截至 2023 年 12 月 31 日, 共计 441 件专利。基于对全球发光纤维技术专利申请变化趋势、主要申请人、申请人性质分布、技术构成等进行分析, 深入分析发光纤维制备技术发展趋势, 为国内相关研究机构和企业提供参考。

2 国内外发光纤维相关专利申请量趋势

图 1 显示了全球及国内发光纤维技术专利申请趋势。从图 1 可知, 从 1983 年出现第一件关于发光纤维制备的专利来看, 涉及发光纤维技术研究已经经历了 40 年的发展历程, 其历程大致可分为 2 个发展阶段:

2.1 申请起步阶段

1983—1999 年, 这一时期有关发光纤维专利申请数量较少, 17

年间全球总申请量为 40 件, 占总申请量的 9.2%, 平均每年申请量仅 2.3 件, 而 1994 年突然增加到 7 件, 主要因为同一申请人 AFTERGLOW ACCENT YARNS 在加拿大、澳大利亚和欧洲同一月内分别申请一项相关的发光纤维专利。中国大陆在 1994 年申请第一件发光纤维专利, 比国外第一件专利迟 11 年, 在此期间中国总共申请总量仅为 2 件, 处于萌芽发展期。

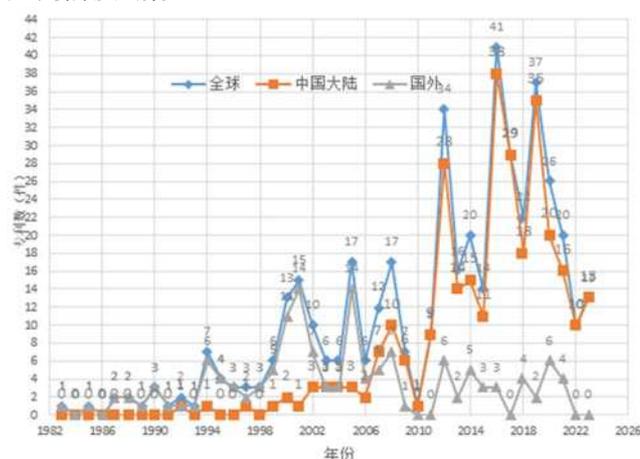


图 1 全球及国内发光纤维技术专利申请趋势

2.2 技术发展期

2000 年—2009 年, 全球发光纤维专利申请数量缓慢上升到一较高数量后, 波动在一较高水平, 平均每年申请量达到 10.9 件, 因此国外有关发光纤维技术发展一较高水平, 而这期间中国平均每年申请量 4 件, 处于缓慢发展阶段。

2010 年以后至 2023 年 12 月, 全球发光纤维专利数量快速增加, 总数量为 292 件, 平均每年专利申请量为 20.8 件, 从国内外专利申请分布看, 国外发光纤维专利申请量下降且处于较平稳阶段, 平均申请量从上 10 年的 6.9 件, 下降到 2.5 件, 而中国专利申请量快速增加, 2016 年达到顶峰 38 件, 平均每年申请量为 18.4 件, 占全球申请量 88.0%, 中国之所以从 2010 年以后发光纤维专利申请量能快速增加, 并占据全球大部分, 分析主要原因有这时中国成为全球化纤产业的主要生产国, 且由于发光材料特别是稀土夜光材料的在 2000 年后进入快速发展期, 稀土发光材料专利申请量 2013 年达到顶峰^[5], 此时稀土发光材料也成为发光纤维的主要改性材料, 促进发光纤维技术快速在中国发展。

3 国内外纤维改性专利申请国家和地区分布情况

由表 1 申请量可以看出, 中国的专利申请占到全球总数的一半以上, 达到 68.3%; 其次为日本, 专利申请量占比为 13.4%; 中国台湾、欧洲分列第 3、4 位, 占比分别为 3.6%和 3.4%。就前七名中, 亚洲总量为 388 件, 占全球 88.0%, 因此发光纤维的技术和市场主要集中在亚洲, 特别是中国, 这与中国是最主要的化纤生产国和市场紧密相关。

表 1 发光纤维专利受理国或地区分析

国家/地区	专利申请量 (件)	占比 (%)
中国大陆	301	68.3
日本	59	13.4
中国台湾	16	3.6
欧洲专利局	15	3.4
美国	14	3.2
韩国	12	2.7
澳大利亚	7	1.6
其他	17	3.9
合计	441	100

虽然中国企业或科研机构,在中国申请的专利总量占绝对优势,但在世界其他国家或地区布局很少,中国企业或科研机构须充分意识到,全球化的专利布局有利于企业的未来发展,也可以使企业在国际市场中占据技术优势,获得技术保护,随着知识产权意识的增强和国际竞争环境的加剧,对于核心技术,建议中国企业需提早进行世界范围内的专利布局。

4 发光纤维重点专利申请人及申请人性质分布分析

表 2 列出发光纤维专利申请量排名前 10 位的申请人,排名前三位的是长春理工大学、财团法人纺织产业综合研究所和勤伦股份有限公司,数量依次是 27 件、13 件和 10 件,前 10 名中,中国申请人占 5 家,日本 2 家,美国 2 家,中国台湾 1 家。

表 2 发光纤维专利重点申请人分布

专利申请人	专利申请量 (件)	专利权人国家或地区
长春理工大学	27	中国
财团法人纺织产业综合研究所	13	日本
勤伦股份有限公司	10	中国台湾
江南大学	9	中国
苏州宝丽迪材料科技股份有限公司	8	中国
闽江学院	7	中国
特拉华大学	7	美国
天津工业大学	6	中国
东丽株式会社	6	日本
霍尼韦尔国际公司	5	美国

表 3 显示的中国发光纤维专利申请人性性质分布中,国内企业的专利申请总量最高,达 139 件,占 46.2%;其次是高校、科研院所,为 125 件,占 41.5%。结合表 2 和表 3,前 10 名申请人中中国高校占 4 家,总申请量 49 件,占总高校、科研院所量的 39.2%,因此高校、科研院所的申请人分布较集中。

表 3 发光纤维中国专利申请人性质分布

专利申请人类别	专利申请量 (件)	占比 (%)
国内企业	139	46.2
高校、科研院所	125	41.5
外资企业	15	5.0
个人	22	7.3
合计	301	100

5 发光纤维制备技术进展

发光纤维的主要制备方式有熔融纺丝法、静电纺丝法、溶液纺丝法、表面涂层法、裁切法及离心纺丝法等。表 4 列出了各制备方法专利分布情况,涉及发光纤维制备技术公开的专利为 344 件,以下基于专利公开的技术分别展开分析其进展。

表 4 发光纤维制备方法专利分布

纤维制备方法	专利申请量 (件)	占比 (%)
熔融纺丝法	161	46.8
静电纺丝法	83	24.1
溶液纺丝法	44	12.8
表面处理法	40	11.6
裁切法	14	4.1
离心纺丝法	2	0.6
合计	344	100

5.1 熔融纺丝法

熔融纺丝,是以聚合物熔体为原料,采用熔融纺丝机进行的一种成型方法。它是将聚合物加热熔融,熔体被喷丝孔挤出来进入空气,冷却的同时以一定的速度卷绕,在该阶段高分子熔体细化的同时凝固,即形成纤维^[6]。发光纤维采用熔融纺丝法时,适合具有热塑性高分子材料。

目前熔融纺丝法是制备发光纤维的最主要方法,占有制备方法近一半的专利申请量,特别是制备夜光纤维,大部分采用这种方法。熔融纺丝法又分为单组分熔融纺丝法和复合熔融纺丝法,因单组分熔融纺丝,存在如纤维表面粗糙摩擦较大,易损设备,或纤维强度较低、成本较高等缺点,采用复合熔融纺丝法可弥补这些缺点,但是设备相对复杂且对于技术要求较高。熔融纺丝法制备发光纤维专利 161 件中复合熔融纺丝法专利有 42 件,占 26%,特别是日本申请专利中超过 90%均为复合双组分,特别是皮芯又称芯鞘结构的纤维,日本专利 JP2005054307A^[7]提供一种发光聚酯纤维,纤维是芯鞘结构中的复合纤维,其由包含含有发光材料的聚酯的芯层和包含聚酯的鞘层组成。CN106480525A^[8]公开了一种皮芯结构的稀土铝酸锶长余辉发光纤维及其制备方法,按质量分数计,芯层 70~85%,皮层 15~30%;芯层是由下述组分制成:稀土铝酸锶发光粉 10~30%、亚磷酸酯 0.02~0.05%、抗氧化剂 0.02~0.2%、硅烷偶联剂 0.5~1%、余量为聚酰胺树脂;皮层采用添加增韧剂的透明的聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯或聚苯乙烯树脂。本发明制备的发光纤维由于所有稀土铝酸锶发光材料均处于芯层,有效阻止稀土铝酸锶发光材料的脱落,保证纤维的发光亮度,且提高了发光纤维的耐水洗和耐磨性,同时皮层采用透明度优良的树脂,使得制备的发光纤维表面光滑,且进一步提高了发光纤维的发光效果。台湾专利 TW202012599A^[9]公开一种高辉度蓄光纤维,纤维结构为芯鞘型结构,芯部为蓄光母粒,鞘部为聚酯,且芯鞘比介于 40/60~60/40。在低光源条件下可以呈现高辉度,可提高织物的夜间能见度,从而提升夜晚使用者的安全性。因此皮芯复合纺丝制备发光纤维是发展趋势之一。

5.2 静电纺丝法

静电纺丝是将聚合物溶液或熔体放置于强静电场中,调整适应的温度与湿度,当电压升高到一定值时,液滴在纺丝喷头上会被拉伸成泰勒锥并形成极细射流,高速飞向收集器,经溶剂蒸发或熔体冷却固化后,形成纤维^[10]。

该方法用于制备超细发光纤维,特别是纳米纤维,可用的基材料物质广泛,几乎可以应用任何高聚物,大部分用于制备成无纺布或纤维膜制品。专利申请量有 83 件,占比 24.1%,排名第二,特别是 2010 年以后,该方法的专利量急剧增加,特别在中国,且 90%以上由高校、科研机构申请,其中发光纤维专利申请量排名第一的长春理工大学申请的专利均是采用静电纺丝法用于制备发光纳米纤维,代表专利有 CN102618966A 在 2012 年公开了一种制备掺钜四氟钇钠红色发光纳米纤维的方法。本发明包括四个步骤:(1)配制纺丝液;(2)采用静电纺丝技术制备 PVP/[NaNO₃+Y(NO₃)₃+Eu(NO₃)₃]复合纤维;(3)制备混合氧化物纳米纤维。将复合纤维进行热处理,得到混合氧化物纳米纤维;(4)制备 NaYF₄: 5% Eu³⁺红色发光纳米纤维。采用双坩埚法,进行氟化处理,得到 NaYF₄: 5% Eu³⁺+红色发光纳米纤维^[11]。CN106480547A 在 2017 年公开二价钪离子掺杂氟溴化钡发光纳米纤维及其制备方法,本发明包括三个

步骤:(1)配制纺丝液;(2)制备 PVP/[Ba(CH₃COO)₂+Eu(NO₃)₃]复合纳米纤维;(3)制备 BaFBr:Eu²⁺纳米纤维,采用二氟氨铵和溴化铵为氟溴化试剂,碳棒为辅助还原剂,在空气中将 PVP/[Ba(CH₃COO)₂+Eu(NO₃)₃]复合纳米纤维进行热处理,得到 BaFBr:Eu²⁺近紫外发光纳米纤维^[12]。

5.3 溶液纺丝法

溶液纺丝是指将高聚物浓溶液定量从喷丝孔挤出,溶液细流经凝固浴或热空气或热惰性气体固化成纤维的方法。与熔融纺丝法相比,前者条件相对宽松,因为其纺丝的温度较低,不会出现氧化和热分解的问题,但是工艺流程,技术较复杂,成本高,且要求发光材料与纺丝液相容,因此该方法的关键是选择相容性好的发光材料。

溶液纺丝法是发光纤维制备的常用方法之一,主要适用于非热塑性基材,如粘胶纤维^[13]、聚乙烯醇(PVA)纤维^[14]、腈纶^[15]、芳纶^[16]等,申请专利量共有44件,占比12.8%。

5.4 表面处理法

表面处理法是将发光材料粘附于纤维表面上形成具有发光效果的纤维,一般是将发光材料与具有粘结作用的有机化合物配成浆料,然后通过喷涂、涂覆等方法将发光材料粘附于纤维表面,或将纤维浸渍于浆料中后经干燥形式发光纤维。该方法工艺简单,可操作性强,且可将更多的发光材料附于纤维中,提高亮度,但是纤维耐酸碱性、耐溶剂性和耐摩擦性较弱,且牢度低,耐洗性差。比如2002年申请的韩国专利KR1020040061878A公开一种磷光弹性纱线及其制备方法,将锶-氧化铝粉体加入到聚二甲硅氧烷乳液中,然后涂覆粘附到弹性纱线表面,形成具有在自然光或UV光照射下产生磷光的弹性纱线^[17]。武汉纺织大学2019年申请的专利CN110863356A公开了一种基于有机材料的光致变色碳纤维及其制备方法,其特征是将3,7-双(二氨基)吩噻嗪-5-翁氯化物接枝乙烯基团,采用聚合与乳化的方法将接枝产物与乙烯基单体通过聚合和乳化制备为丙烯酸酯复合乳液,然后将此乳液涂覆在碳纤维表面,得到基于有机材料的光致变色碳纤维^[18]。纤维表面处理法是发光纤维制备的传统方法之一,应用较早,但一直有其持续的应用市场,适用于所有纤维材料,专利申请量共有40件,占比11.6%。

5.5 裁切法

裁切法又称分切法是将发光材料加入到基材中制成膜或片材,然后直接裁切成纤维。该方法可制备多组分结构纤维,实现高亮度发光性能和多功能性能纤维。代表性来自台湾的勤儉股份有限公司,在全球共申请了10件,采用裁切法技术制备出高亮度夜光纱和兼具反光夜光功能的多组分结构发光纤维,比如TW1728689B公开一种具有两个表面的光纤。先制成含有夜光层、反光层及反射层等功能多层结构的膜状材料,采用裁切方法形成纤维^[19]。

5.6 离心纺丝法

离心纺丝是指以高速旋转的喷丝板、靠离心力的作用将成纤聚合物的溶液或熔体成纤的方法,既可以制备长丝,也可制备短纤维,既可以纺制各向同性的普通聚合物溶液或熔体,也可纺制各向异性的聚合物液晶溶液或熔体^[20]。

该方法用于发光纤维的制备较少见,专利申请共2件均获授权。浙江盟友耐火材料有限公司2016年申请的CN106400300A公开了一种夜光耐火纤维针刺织物制备方法,该发明以羟磷灰石、白云石等等无机原料,在离心甩丝时,利用工业氮气的辅助将夜光粉末粘附至纺丝液表面,实现了夜光耐火纤维的制备^[21]。武汉纺织大学2019年申请的CN110644071A公开了一种光致发光纤维的离心纺丝制备方法。首先将量子点和高分子聚合物共混于溶剂中,配制成预定质量分数的量子点/高分子聚合物混合纺丝液,然后采用平面接收式离心纺装置,将纺丝液进行离心纺丝,得到光致发光纤维。该发明所制备的光致发光纤维具有优异的光学稳定性^[22]。

6 结语

发光纤维技术在国外进入平衡发展期,而在中国处于快速发展期,大量的高校、科研院所和生产企业进行该领域的研究。发光纤维主要的技术领域体现在于发光纤维制备技术上,涉及六种的纤维制备方法,其中熔融纺丝法为最主要的制备方法,且向着双组分复合纺丝法的方向发展。另一主要制备方法为静电纺丝法,用于发光纳米纤维的制备,是目前国内发光纤维的主要发展方向之一,但是技术主要集中在在高校、科研院所,而企业的申请数量相对较少,这种结构不利于专利的转化和运用,存在一定程度的产学研脱节现象。因此,需要充分发挥企业、高校和科研院所的优势,建立良好的产学研合作模式,促进发光纤维专利技术的工程化和产业化,进而实现其技术价值所在。

参考文献

- [1]高晗,迟祥,宋晓雪等.发光纤维的研究进展[J].功能材料,2021年第2期52卷:91-97.
- [2]秦传香,秦志忠,王筱梅等.发光纤维的研究进展[J].合成纤维工业,2005年12月第28卷第6期:58-60.
- [3]初钊鹏,李扬,刘昌新.全球太阳能专利技术竞争格局与发展趋势研究[J].情报学报,2018,37(3):262-273.
- [4]陈燕黄,迎燕,方建国.专利信息采集与分析[M].北京:清华大学出版社,2006.
- [5]池雪琴,叶坤,汪澎.稀土发光材料专利分析综述[J].科技视界,2016(24).
- [6]刘琼琼,柳峰,徐冬梅等.简易熔融纺丝实验装置[J].化学教育,2009,30(5):59-60.
- [7]宫崎修二,石灰司郎.发光聚酯纤维及其制造方法.JP2005054307A[P],2005-03-03.
- [8]田银彩,王明,高风仙等.一种皮芯结构的稀土铝酸铈长余辉发光纤维及其制备方法.CN106480525A[P],2017-03-08.
- [9]廖德超,苏崇智,赖佳昇.一种高亮度蓄光纤维.TW202012599A[P],2020-04-01.
- [10]陈明伊,陈柔羲,朱健等.静电纺丝技术工业化研究进展.高科技纤维与应用[J].2020年第6期:52-64.
- [11]董相廷,于飞,于文生等.一种制备掺铈四氟钇钠红色发光纳米纤维的方法.CN102618966A[P],2012-08-01.
- [12]于文生,郑存雪,李丹等.二价铈离子掺杂氟溴化钡发光纳米纤维及其制备方法.CN106480547A[P],2017-03-08.
- [13]Potrawa, Thomas.发光纤维,包括发光纤维的制品,以及形成发光纤维的方法.EP3068932A1[P],2016-09-21.
- [14]山本洋一,鎌田英樹.发光聚乙烯醇纤维.JP2001303362A[P],2001-10-31.
- [15]毛庆辉,郑琳娟,鲁雯茜等.一种光致变色假发纤维及其制备方法.CN113512778A[P],2021-10-19.
- [16]马海兵,杨文华.一种夜光间位芳纶纤维及其制备方法.CN109338500A[P],2019-02-19.
- KANG YEON SU, SEO SEUNG WON, YOO SO RA.磷光弹性纱线及其制备方法.KR1020040061878A[P],2004-07-07.
- [18]吕少仿,张延,彭雄义等.一种基于有机材料的光致变色碳纤维及其制备方法.CN110863356A[P],2020-03-06.
- [19]姚明贤.具有反射和发光功能和具有这种纤维的纺织品的纤维.TW1728689B[P],2021-05-21.
- [20]黄冬徽,陈廷,吴丽莉.离心纺丝技术的发展现状[J].纺织导报,2014(11):55-57.
- [21]余玉明.一种夜光耐火纤维针刺织物制备方法.CN10640300A[P],2017-02-15.
- [22]陈东志,吕佩,李国青等.光致发光纤维的离心纺丝制备方法.CN110644071A[P],2020-01-03.