(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 047 962**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **04.12.85**

(51) Int. Cl.⁴: **D 01 F 6/18**, D 01 F 11/06, C 08 F 8/44, A 61 L 15/00

(21) Anmeldenummer: **81107049.9**

(22) Anmeldetag: **08.09.81**

(54) **Verfahren zur Herstellung von quellfähigen Fäden, Fasern und geformten Gebilden aus Acrylpolymeren sowie die dabei erhaltenen Produkte.**

(30) Priorität: **13.09.80 DE 3034660**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **24.03.82 Patentblatt 82/12**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **04.12.85 Patentblatt 85/49**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB IT**

(56) Entgegenhaltungen:
DE - A - 2 434 232
DE - A - 2 903 267

(73) Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)**

(72) Erfinder: **Huber, Bernd, Dr., Rebenstrasse 7, D-6200 Wiesbaden (DE)**

EP 0 047 962 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fäden, Fasern und daraus geformten Gebilden aus Acrylpolymerisaten, deren fadenbildende Substanz aus Acrylnitril und mit Acrylnitril copolymerisierbaren Monomereinheiten besteht und Carboxylgruppen aufweist, die wenigstens teilweise in die Salzform überführt worden sind sowie die dabei erhaltenen Fäden und Fasern.

Fasern aus Acrylpolymeren, die Salze von Carboxylgruppen enthalten, sind bekannt. So wird zum Beispiel in der DE-A-2 434 232 ein Verfahren zur Herstellung von Acrylfasern mit verbesserter Hygroskopizität beschrieben, bei dem carboxylgruppenhaltige Rohstoffe zu Fasern versponnen, die Fasern anschließend vernetzt und die Carboxylgruppen in wäßrig-alkalischem Medium in die Salzform überführt werden. In den Beispielen werden Polymere mit bis zu 12% Acrylsäure (entsprechend 7,5 Gew.-% COOH-Gruppen) oder 15% Methacrylsäure (entsprechend 7,8 Gew.-% COOH-Gruppen) eingesetzt. Die erhaltenen Fasern zeigen gute textiltechnologische Eigenschaften, aufgrund der vorgenommenen Vernetzung sind sie jedoch nicht oder nur in ganz geringem Umfang quellfähig.

In der DE-A-2 358 853 wird ein Verfahren zur Herstellung von Fasern mit hoher Wasserquellfähigkeit beschrieben, bei dem ersponnene Fasern mit Hydroxylamin vernetzt und anschließend in wäßrig-alkalischem Milieu verseift werden. Die dabei hergestellten Fasern fallen in stark gequollener Form an. Trocknet man diese stark gequollenen Fasern oder Fäden, so erhält man ein sehr sprödes und zum Teil auch stark verklebtes Fasermaterial, das nach dem herkömmlichen Verfahren nicht zu textilen Gebilden wie zum Beispiel Garnen, Gewirken oder Geweben weiterverarbeitet werden kann.

Eine alkalische Hydrolyse kann auch in alkalisch-wasserhaltigen organischen Lösungsmittel, wie zum Beispiel Glykol oder Glycerin, durchgeführt werden. Auch die dabei erhaltenen Produkte sind in trockenem Zustand spröde und bereiten bei der textilen Weiterverarbeitung Probleme (DE-A-2 903 267).

In der DE-A-2 942 064 werden quellfähige Acrylfasern mit Kern-Mantel-Struktur beschrieben, bei denen der Mantel aus einem hydrophilen, carboxylgruppenhaltigen vernetzten Polymeren und der Kern aus einem normalen Acrylnitrilpolymeren und/oder einem anderen Polymeren zusammengesetzt ist. Das dabei beschriebene Verfahren, bei dem die Mantelschicht durch alkalische Hydrolyse in wäßrigem Medium erzeugt wird, ist jedoch sehr aufwendig, da die Fasern in stark gequollenem Zustand anfallen und mit hohem Energieeinsatz getrocknet werden müssen. Außerdem besteht auch hier immer die große Gefahr, daß trotz der vorgenommenen Vernetzung die Fasern beim Trocknen stark miteinander verkleben.

Es bestand also immer noch die Aufgabe, hochsaugfähige Acrylfäden und -fasern herzustellen, die sich problemlos nach den in der Textilindustrie bekannten Verfahren zu Watten, Garnen, Vliesen und anderen texilen Gebilden weiterverarbeiten lassen. Um eine problemlose Weiterverarbeitung zu gewährleisten, sollten derartige Fäden und Fasern wenigstens die textiltechnologischen Eigenschaften von Wolle, zum Beispiel im Hinblick auf Reißfestigkeit und Knotenfestigkeit, aufweisen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß es möglich ist, Fäden und Fasern aus Acrylpolymeren, die freie Carboxylgruppen aufweisen, in nicht-wäßrigem Medium in die Salzform zu überführen. Im Gegensatz zu den Polymeren mit freien Carboxylgruppen weisen Acrylpolymere, bei denen die Carboxylgruppen in die Salzform überführt wurden, ein hervorragendes Quellvermögen in Wasser auf.

Hierbei besteht die fadenbildende Substanz aus einem Acrylpolymerisat, das neben Acrylnitrileinheiten und anderen mit Acrylnitril copolymerisierbaren Einheiten 10 bis 30 Gew.-% Carboxylgruppen enthält. Derartige Fäden und Fasern können durch Verspinnen eines Polymerrohstoffes nach den für Acrylfäden und -fasern üblichen Spinnverfahren erhalten werden, wobei als Polymerrohstoff ein Acrylnitrilpolymerisat oder -copolymerisat dient, das in heterogener Phase durch verdünnte wäßrige Säuren teilweise verseift worden ist. Besonders geeignet für die Verseifung ist eine verdünnte wäßrige Schwefelsäure mit einem Gehalt von 40 bis 50 Gew.-%. Derartige Fäden und Fasern aus carboxylgruppenhaltigen Acrylpolymeren, ihre Verbindung und Verfahren zu ihrer Herstellung sind Gegenstand einer Parallel-Anmeldung vom gleichen Tag (EP-A-0 048 846).

Bei der Überführung der freien Carboxylgruppen in die Salzform in Abwesenheit von Wasser gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Quellung der Fasern und Fäden bei der Salzbildung vermieden, die ursprüngliche Struktur und damit auch die guten textiltechnologischen Eigenschaften werden daher auch bei den Fäden und Fasern, bei denen die Carboxylgruppen in Salzform vorliegen, weitgehend erhalten. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß bei gleichen Ausgangsfasern durch eine Änderung der zur Reaktion gebrachten Basenmenge das Quellvermögen der umgesetzten Fäden und Fasern in einem weiten Bereich variiert werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann genauso auch auf bereits geformte Gebilde wie zum Beispiel Watten, Vliese, Garne oder andere textile Flächengebilde, die carboxylgruppenhaltige Fasern enthalten, angewandt werden. Auch dabei kann durch die Menge der aufgebrachten Basen das Quellvermögen genau eingestellt werden.

Auf der anderen Seite ist es möglich, auch die bereits in Salzform überführten Fasern und Fäden zu geformten Gebilden mit ausgezeichnetem Quellvermögen zu bearbeiten, da sie durch den Ausschluß von Wasser bei der Salzbildung in ihren textiltechnologischen Eigenschaften weitgehend unverändert geblieben sind.

Als günstiges Verfahren zur Überführung der freien Carboxylgruppen in die Salzform bietet sich die Reaktion der Fasern und Fäden mit freien Carboxylgruppen mit gasförmigen Basen an. Als Basen eignen sich dabei vor allem Ammoniak, Hydrazin und basisch reagierende organische Stickstoffverbindungen, die verdampfbar sind. Vorzugsweise können dabei besonders solche Verbindungen eingesetzt werden, die bei Temperaturen unterhalb von 200°C, gegebenenfalls auch unter reduziertem Druck, verdampfbar sind.

Einsetzbar sind so zum Beispiel Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, die entsprechenden Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexylamine und auch die entsprechenden Mischverbindungen wie Methyläthylamin oder Methylbutylamin. Geeignet sind auch Amine, die noch andere funktionelle Gruppen tragen, wie zum Beispiel 2-Hydroxyäthylamin oder aber Verbindungen, bei denen die andere funktionelle Gruppe wiederum ein Amin darstellen kann, wie zum Beispiel 1,2-Diaminoäthan. Geeignet sind ebenfalls cyclische, gesättigte oder ungesättigte Stickstoffverbindungen wie zum Beispiel Pyrrolidin, Pyrrolin, Pyrol, Pyridin und deren Derivate. Neben Aminen sind auch andere basische organische Verbindungen wie zum Beispiel Hydrazine einsetzbar.

Neben der Salzbildung im Gasraum können die carboxylgruppenhaltigen Fasern und Fäden auch in wasserfreier flüssiger Phase mit flüssigen Basen oder deren Lösungen in wasserfreien organischen Lösungsmitteln umgesetzt werden. In wasserfreien organischen Lösungsmitteln können auch schwer flüchtige basische Verbindungen wie zum Beispiel Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd in alkoholischen Lösungen oder auch in Alkoholen gelöste Alkoholate eingesetzt werden.

Die erfindungemäßen Fäden und Fasern eignen sich besonders für den Einsatz im Hygienesektor, zum Beispiel zur Herstellung von Babywindeln oder Tampons, als Beimischfaser in Faser- oder Fädenvliesen wie zum Beispiel zum Einsatz als Schuhinnenfutter, für luftdurchlässige aber wasserdichte Gewebe, als Filtermaterial, als künstlicher Nährboden für Pflanzenkulturen, als wasserhaltendes Mittel für Gartenböden, als Beilauf- oder Abstandshalterfäden in Kabeln zur Nachrichtenübermittlung, um einen evtl. Wassereinbruch zu lokalisieren sowie der Einsatz z. B. in Mischung mit anderen synthetischen Fasern oder Fäden bei der Herstellung von Syntheseleder.

In Ausnahmefällen kann es von Vorteil sein, die Fasermaterialien leicht zu vernetzen, so zum Beispiel bei Einsatz in heißen stark alkalischen Medien, um die sonst unter diesen Bedingungen auftretende Löslichkeit herabzusetzen.

Wie bereits oben angegeben, weisen die erfindungsgemäß hergestellten Fäden, bei denen die Carboxylgruppen wenigstens teilweise in der Salzform vorliegen, noch ordentliche textiltechnologische Werte auf. Sie können daher zu geformten Gebilden wie Garnen, Vliesen, Faserlunten, Watten, textilen Flächengebilden usw. verarbeitet werden, solange dafür gesorgt wird, daß sie nicht mit größeren Mengen Wasser in Berührung kommen.

Die erfindungsgemäßen quellfähigen Fäden und Fasern, deren fadenbildende Substanz aus einem Acrylpolymerisat besteht, das neben Acrylnitrileinheiten und anderen mit Acrylnitril copolymerisierbaren Einheiten und bis etwa 30 Gew.-% Carboxylgruppen enthält, die wenigstens teilweise in die Salzform überführt worden sind, zeichnen sich durch Zugfestigkeit von mehr als 10 cN/tex und Knotenfestigkeiten von mehr als 6 cN/tex aus. Sie können mit Hilfe üblicher textiltechnischer Verfahren zu Watten, Garnen und Flächengebilden weiterverarbeitet werden, da ihre textiltechnologischen Werte wenigstens denen der Wolle entsprechen. Die Quellfähigkeit bzw. das Wasserrückhaltevermögen kann je nach dem Grad der durchgeführten Salzbildung innerhalb weiter Grenzen schwanken. Bei geringem Gehalt an Carboxylgruppen und/oder geringer Salzbildung kann das Wasserrückhaltevermögen auf Werte von zum Beispiel 50 bis 200% eingestellt werden. Bei einer größeren Zahl von Carboxylgruppen und/oder einer gesteigerten Überführung in die Salzform sind Werte des Wasserrückhaltevermögens von einigen hundert bis zu einigen tausend Prozent einstellbar.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen quellfähigen Fäden und Fasern in ihrer fadenbildenden Substanz etwa 10 bis 30 Gew.-% an Carboxylgruppen auf, die wenigstens teilweise in die Salzform überführt worden sind.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung sollen die nachfolgenden Beispiele dienen. Falls nicht anders angegeben, beziehen sich Prozent- bzw. Teilangaben auf Gewichtsmengen.

Beispiel 1 bis 4

Pulverförmige Acrylpolymerisate aus 93,7% Acrylnitril, 5,8% Acrylsäuremethylester und 0,5% Natriummethallylsulfonat wurden mit 46,2 bis 48,2%igen Schwefelsäuren heterogen verseift. Die Verseifung erfolgte jeweils 2,5 Stunden unter Kochen am Rückfluß. Nach dem Erkalten der Reaktionslösung wurde das Polymerisat abfiltriert, sulfatfrei mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Die erhaltenen teilverseiften Acrylpolymeren wurden in Dimethylformamid (DMF) zu Spinnlösungen gelöst und nach den von Polyacrylnitril bekannten Spinnverfahren zu Fäden versponnen. Die Fäden wurden in üblicher Weise gewaschen, verstreckt, aviviert, getrocknet, nachverstreckt, gekräuselt und anschließend zu Stapelfasern von 40 mm Schnittlänge geschnitten.

Die erhaltenen Fasern zeigen die folgenden Eigenschaften:

Beispiel Nr.	Spinnverfahren	Titer (dtex)	Carboxylgruppengehalt d. Polymeren (%)	Knotenfestigkeit (cN/tex)	Wasserrückhaltevermögen (%)
1	naß	3,2	25,4	11	57
2	naß	3,3	18,4	9	37
3	naß	3,4	15,4	9	33
4	trocken	3,2	15,4	10	29

Zur Bestimmung des Carboxylgruppengehaltes wurden etwa 150 mg des Polymeren in 25 ml Dimethylsulfoxyd (DMSO) gelöst, mit 60 ml Wasser versetzt und mit 0,1 —n Natriumhydroxydlösung potentiometrisch titriert. Der Faktor der Natronlauge wurde mit Oxalsäure, gelöst in 60 ml Wasser und mit 25 ml DMSO versetzt, bestimmt.

Zur Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens wurden jeweils etwa 500 mg, bei hohen Werten geringere Mengen, der zerschnittenen Fäden in einen runden Becher aus Polytetrafluoräthylen gegeben, dessen offener Boden mit einem feinmaschigen Netz aus V4A-Gewebe versehen war. Der Innendurchmesser des Bechers betrug 1,8 cm, die Höhe, vom Netz aus gerechnet, 3,9 cm. Die Becher wurden mit Inhalt 1 Stunde lang in entionisiertem Wasser aufbewahrt, wobei diesem Wasser 1 g pro Liter des Natriumsalzes von Diisobutylnaphthalinsulfonsäure als Netzmittel zugegeben wurde. Zu Beginn der Flüssigkeitsbehandlung wurden die Proben 5 Minuten evakuiert, um anhaftende Luftblasen zu entfernen. Nach der Behandlungszeit, bei der die Proben gegebenenfalls noch in der Flüssigkeit hin und her geschwenkt wurden, erfolgte die eigentliche Zentrifugierung mit Hilfe einer Laborzentrifuge der Firma HERAEUS CHRIST Gmbh, vom Typ UJO. Die Behälter und Proben wurden jeweils 30 Minuten bei 4000 Upm zentrifugiert. Der Abstand der Bechernetze von der Achse der Zentrifuge betrug jeweils 8,5 cm. Anschließend wurden die zentrifugierten Faserproben ausgewogen und danach im Trockenschrank bei 120°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Gewichtsdifferenz zwischen feuchter und getrockneter Probe, dividiert durch das Trockengewicht wurde in Prozent als Wasserrückhaltevermögen angegeben.

Die so hergestellten Stapelfaserproben wurden zu Kardenbändern weiterverarbeitet und in dieser Form in mit gasförmigen Ammoniak gefüllten Glasbehältern über Nacht gelagert.

An den Faserproben wurde das Wasserrückhaltevermögen bestimmt sowie die Reißfestigkeit und die Knotenfestigkeit. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt worden.

Beispiel Nr.	Reißfestigkeit (cN/tex)	Knotenfestigkeit (cN/tex)	Wasserrückhaltevermögen (%)
1	12	9	2693
2	17	9	610
3	18	9	397
4	16	10	331

Die nach den 4 Beispielen erhaltenen Fasern waren nicht miteinander verklebt, die Kardenbänder konnten ohne Schwierigkeiten zu Garnen weiterverarbeitet werden.

Beispiel 5

Ein Faden aus 300 Einzelfilamenten mit je 2,9 dtex, dessen fadenbildende Substanz aus einem Polymeren mit einem Carboxylgruppengehalt von 17,8% bestand, wurde mit Ammoniakgas bei Normaldruck behandelt. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben entnommen und das Wasserrückhaltevermögen bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse gemessen:

nach 1 Minute	90% Wasserrückhaltevermögen
nach 5 Minuten	125% Wasserrückhaltevermögen
nach 30 Minuten	350% Wasserrückhaltevermögen
nach 60 Minuten	430% Wasserrückhaltevermögen
nach 300 Minuten	670% Wasserrückhaltevermögen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung quellfähiger Fäden, Fasern und geformter Gebilde aus Acrylpolymeren, die in Salzform vorliegende Carboxylgruppen im Polymer enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden, Fasern oder daraus geformten Gebilde, deren fadenbildende Substanz aus Acrylnitril und mit Acrylnitril copolymerisierbaren Monomereinheiten besteht und 10 bis 30 Gew.-% Carboxylgruppen enthält, mit einer solchen Mengen an basischen Substanzen unter Ausschluß von Wasser umgesetzt wird, daß die Carboxylgruppen wenigstens teilweise in die Salzform überführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Quellfähigkeit der hergestellten Fäden, Fasern oder geformten Gebilde durch die Menge der zugesetzten basischen Substanzen eingestellt wird.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als basische Substanz eine Verbindung mit wenigstens einem basisch reagierenden Stickstoffatom eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltige Verbindung Ammoniak, Hydrazin oder eine verdampfbare organische Stickstoffverbindung ist.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltige Verbindung in gasförmigem Zustand mit den einzusetzenden Fäden, Fasern oder geformten Gebilden umgesetzt wird.

6. Quellfähige Fäden und Fasern, deren fadenbildende Substanz aus einem nicht vernetztem Acrylpolymerisat besteht, das neben Acrylnitrileinheiten und anderen mit Acrylnitril copolymerisierbaren Einheiten etwa bis zu 30 Gew.-% Carboxylgruppen enthält, die wenigstens teilweise in die Salzform überführt worden sind und bei denen die Einzelfilamente im trockenen Zustand Zugfestigkeiten von mehr als 10 cN/tex und Knotenfestigkeiten von mehr als 6 cN/tex aufweisen und die mit Hilfe üblicher textiltechnischer Verfahren gut zu Watten, Garnen und Flächengebilden weiterverarbeitet werden können.

7. Fäden und Fasern nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Knotenfestigkeit von 8 cN/tex oder mehr aufweisen.

Claims

1. Process for the production of swellable filaments, fibers and shaped structures of acrylic polymers, which contain carboxyl groups in the salt form within the polymer, characterized in that the filaments, fibers or structures shaped therefrom, the filament forming substance of which is composed of acrylonitrile units and monomer units which can be copolymerized with acrylonitrile, and has 10 to 30% by weight of carboxyl groups, is reacted with such amount of basis substances in the absence of any water that the carboxyl groups are at least partially converted into the salt form.

2. Process as claimed in claim 1, wherein the swellability of the filaments, fibers or shaped structures produced is fixed by the amount of the basic substances added.

3. Process as claimed in any one of the preceding claims, wherein the basic substance used is a compound which contains at least one nitrogen atom that reacts in a basic manner.

4. Process as claimed in claim 3, wherein the nitrogen-containing compound is ammonia, hydrazine or a vaporizable organic nitrogen compound.

5. Process as claimed in claims 3 or 4, wherein the nitrogen-containing compound is reacted in the gaseous state with the filaments, fibers or shaped structrures which are to be used.

6. Swellable filaments and fibers, the filament-forming substance of which is composed of a not crosslinked acrylic polymer containing up to about 30% weight of units having carboxyl groups which have at least partially been converted into the salt form, as well as acrylonitrile units and other units which can be copolymerized with acrylonitrile, and the individual filaments of which have, in the dry state, tensile strengths of more than 10 cN/tex and knot strengths of more than 6 cN/tex, and which can be processed readily into waddings, yarns and sheet structures by means of customary textile processes.

7. Filaments and fibers as claimed in claim 6, which have a knot strength of 8 cN/tex or more.

Revendications

1. Procédé pour la préparation de fils, fibres et matières formées, gonflables, à partir de polymères acryliques, qui contiennent dans le polymère des groupes carboxyle présents sous forme sel, caractérisé en ce que les fils, fibres ou matières formées à partir d'eux, dont la substance fibrogène est constituée d'acrylonitrile et de motifs monomères copolymérisables avec l'acrylonitrile et contient 10 à 30% en poids de groupes carboxyle, est mise à réagir, en l'absence d'eau, avec une quantité de substances basiques telle que les groupes carboxyle soient au moins partiellement convertis en leur forme sel.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pouvoir gonflant des fils, fibres ou matières formées préparés ajusté par la quantité des substances basiques ajoutées.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise en tant que substance basique un composé possédant au moins un atome d'azote à réaction basique.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le composé contenant de l'azote est l'ammoniac, l'hydrazine ou un composé azoté organique vaporisable.

5. Procédé selon les revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que le composé azoté est mis à réagir à l'état gazeux avec les fils, fibres ou matières formées à utiliser.

6. Fils et fibres gonflables, dont la substance formant les fils est constituée d'un polymère acrylique nonréticulé, qui contient outre des motifs acrylonitrile et d'autres motifs copolymérisables avec l'acrylonitrile jusqu'à environ 30% en poids de groupes carboxyle qui ont été au moins partiellement convertis en leur forme sel, et dans lesquels les filaments individuels présentent à l'état sec une résistance à la traction supérieure à 10 cN/tex et une stabilité des noeuds supérieure à 6 cN/tex, et qui peuvent être bien transformés, à l'aide des procédés classiques de la technologie des textiles, en ouates, filés et étoffes.

7. Fils et fibres selon la revendication 6, caractérisés en ce qu'ils présentent une stabilité des noeuds de 8 cN/tex, ou plus.