

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 944 750 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:

08.10.2003 Patentblatt 2003/41

(51) Int Cl.7: **D01F 6/18**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP97/06862

(21) Anmeldenummer: **97952045.9**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **09.12.1997**

WO 98/026116 (18.06.1998 Gazette 1998/24)

(54) **HOCHFESTE POLYACRYLNITRILFASERN HOHEN MODULS, VERFAHREN ZU DEREN
HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG**

HIGH-STRENGTH HIGH-MODULUS POLYACRYLONITRILE FIBRES, METHOD FOR THEIR
PRODUCTION AND USE

FIBRES DE POLYACRYLONITRILE HAUTEMENT RESISTANTES ET A MODULE ELEVE, LEUR
PROCEDE DE FABRICATION ET LEUR UTILISATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL PT

(30) Priorität: **11.12.1996 DE 19651440**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.09.1999 Patentblatt 1999/39

(73) Patentinhaber: **Acordis Kelheim GmbH**
93309 Kelheim (DE)

(72) Erfinder: **NEUERT, Richard**
D-90610 Winkelhaid (DE)

(74) Vertreter: **Deckers, Hellmuth, Dr.**
Patentanwaltskanzlei Zounek,
Postfach 3540
65174 Wiesbaden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 044 534

EP-A- 0 061 117

EP-A- 0 165 372

EP-A- 0 213 772

EP-A- 0 255 109

EP-A- 0 377 813

EP-A- 0 645 479

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

EP 0 944 750 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Fasern aus Homo- oder Copolymeren enthaltend wiederkehrende Acrylnitril- und/oder Methacrylnitrileinheiten (im folgenden PAN-Fasern genannt) hohen Moduls und hoher Festigkeit, sowie ein besonders angepaßtes Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung, insbesondere als Verstärkungsmaterialien oder zur Herstellung von Filtern, Seilen oder Reibbelägen.

[0002] PAN-Fasern hoher Festigkeit sind an sich bekannt. So werden beispielsweise von Dobrecov et al. in Sowjet. Beiträge zur Faserforschung und Textiltechnik, 9, S. 407-411 (1972) PAN-Fasern hoher Festigkeit und hohen Moduls beschrieben, die sich von PAN-Typen hohen Molekulargewichts ableiten; Beispiele dafür sind Molekulargewichte von $3 \cdot 10^6$.

[0003] Aus den EP-A-0,165,372 und EP-A-0,255,109 sind Fasern von Festigkeiten mit mehr als 8,83 cN/dtex und Verfahren zu deren Herstellung bekannt, bei denen ebenfalls PAN-Typen hohen Molekulargewichts zum Einsatz kommen. Nach EP-A-0,255,109 werden PAN-Typen mit einem Molekulargewicht von mehr als 500,000 (Gewichtsmittel) eingesetzt, während nach EP-A-0,165,372 PAN-Typen mit einer Grenzviskosität von mehr als 2,5 eingesetzt werden, welches einem Molekulargewicht von mehr als 210,000 (Gewichtsmittel) entspricht.

[0004] In den oben erwähnten Schriften werden ausnahmslos PAN-Typen ungewöhnlich hohen Molekulargewichts eingesetzt. Übliche Werte des Molekulargewichts für PAN-Fasern bewegen sich etwa im Bereich von 80,000 bis 180,000 (vergl. dazu die Ausführungen von Falkai et al. in "Synthesefasern", S. 200, Verlag Chemie (1981) oder von Masson et al. in "Fiber Producer", June 1984, S. 34-37).

[0005] Der Einsatz der in diesen Schriften angegebenen hochmolekularen PAN-Typen bringt auch Probleme bei der Herstellung dieser Fasern mit sich. So muß aufgrund der geringeren Löslichkeit der hochmolekulargewichtigen PAN-Typen die Spinnmassekonzentration für die Herstellung einer Spinnmasse reduziert werden. So ist es beispielsweise bei der Verarbeitung von PAN-Typen niedrigeren Molekulargewichts möglich, mit Spinnmassekonzentrationen von 19 - 21 % zu arbeiten. In den obigen Schriften wird dagegen mit reduzierten Spinnmassekonzentrationen von höchstens 10 - 15 % gearbeitet. Das bedeutet einen erheblichen Produktivitätsverlust von 25 - 70 % für eine Produktionsanlage. So wird beispielsweise gemäß EP-A-0,165,372 mit einer Spinnmassekonzentration zwischen 6 - 12 % gearbeitet (Beispiele 5 - 7). Das bedeutet einen Produktivitätsverlust zwischen 45 - 70 %.

[0006] Desweiteren verlängert sich die Verweilzeit für das Lösen des PAN im Lösungsmittel beträchtlich mit steigendem Molekulargewicht des Polymers. Hier müssen neue Anlagen zum Lösen angeschafft werden, um die Effektivität beim Löseprozeß beizubehalten. So

müssen üblicherweise zusätzliche Maßnahmen ergriffen werden, um mit einer höheren Spinnmassenkonzentration arbeiten zu können. In der EP-A-0,255,109 wird versucht, mit der Zugabe von 1 - 10 % Wasser zur Spinnmasse die Viskosität zu verringern, um mit einer höheren Spinnmassenkonzentration arbeiten zu können. Dies ist jedoch mit einer Korrosionsgefahr für die Anlagen verbunden; außerdem sind mit dieser Maßnahme nur begrenzte Viskositätsverringerungen möglich.

[0007] Es sind auch bereits PAN-Fasern hoher Festigkeit bekannt geworden, die mit PAN-Typen üblichen Molekulargewichts hergestellt worden sind. So werden beispielsweise in der GB-A-1,193,170 PAN-Fasern beschrieben, die Festigkeiten bis zu 17,5 g/denier aufweisen. Die Reißdehnung der beschriebenen Fasern ist allerdings mit mehr als 15 % für viele Anwendungen zu hoch.

[0008] Aus der EP-A-0,044,534 sind hochfeste PAN-Fasern hohen Moduls bekannt, welche ebenfalls mit PAN-Typen üblichen Molekulargewichts hergestellt worden sind. Beschrieben werden Fasern mit Festigkeiten von bis zu 81 cN/tex oder mit Anfangsmoduli von bis zu 1989 cN/tex. PAN-Fasern, welche Festigkeiten von mehr als 100 cN/tex und gleichzeitig Anfangsmoduli von mehr als 15 N/tex (bezogen auf 100 % Dehnung) aufweisen, werden in dieser Schrift nicht beschrieben.

[0009] Aus der EP-A-0,645,479 sind PAN-Fasern bekannt, deren Festigkeit bis zu 100 cN/tex beträgt und deren Anfangsmodul maximal 21,5 N/tex beträgt. PAN-Fasern, welche Festigkeiten von mehr als 100 cN/tex und gleichzeitig Anfangsmoduli von mehr als 15 N/tex (bezogen auf 100 % Dehnung) aufweisen, werden in dieser Schrift nicht beschrieben. PAN-Fasern sind aufgrund ihrer hohen Beständigkeit in aggressiven Umgebungen, beispielsweise in stark alkalischen Umgebungen, oder gegenüber UV-Strahlung gefragte Verstärkungsmaterialien. Für technische Anwendungen sind insbesondere hohe Festigkeiten und hohe Anfangsmoduli bei geringen Reißdehnungen gefragt. Es besteht ein Bedarf an PAN-Fasern mit einem derartigen Eigenschaftsprofil, insbesondere nach PAN-Fasern, die nach Verfahren hoher Produktivität erhältlich sind.

[0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Fasern aus Homo- oder Copolymeren mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 80 000 bis 210 000, enthaltend mindestens 70 Gew.-% wiederkehrende Acrylnitril- und/oder Methacrylnitril-Einheiten, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern eine Festigkeit von mehr als 100 cN/tex und ein Anfangsmodul von mehr als 15 N/tex, bezogen auf 100 % Dehnung, aufweisen.

[0011] Als Polymerrohstoffe können die nach den üblichen Verfahren hergestellten Fällungs- oder Lösungspolymerisate eingesetzt werden. Je nach den Anforderungen für die Einsatzgebiete können sowohl Homo- als auch Copolymerisate des Acrylnitrils Verwendung finden. Bei den eingesetzten Monomeren sollte auf eine möglichst hohe Reinheit geachtet werden. Als Comono-

mere eignen sich alle mit Acrylnitril copolymerisierbaren ungesättigten Verbindungen, vorzugsweise ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure oder Itaconsäure; ungesättigte Sulfonsäuren, wie Ally-, Methallyl- oder Styrolsulfonsäure; ungesättigte Carbonsäureamide, wie Acrylamid oder Methacrylamid; Ester ungesättigter Carbonsäuren, wie die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- oder Octylester der Acryl- oder der Methacrylsäure oder mehrfunktionelle Hydroxyethyl- oder Aminoethylester bzw. deren Derivate der Acryl- oder Methacrylsäure; Ester von Carbonsäuren mit ungesättigte Alkoholen bzw. Ether auf der Basis ungesättigter Alkohole, wie Vinylester und-ether, beispielsweise Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylbutyrat, Bromessigsäurevinylester, Dichloressigsäurevinylester oder Trichloressigsäurevinylester; ungesättigte Aldehyde oder Ketone, wie Acrolein oder Crotonaldehyd; Säurehalogenide ungesättigter Carbonsäuren, wie Acryloder Methacrylsäurechloride; oder weitere mit Acrylnitril copolymerisierbare Monomere, wie Styrol, Butadien, Propylen oder Vinylhalogenide, beispielsweise Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylbromid.

[0012] Bevorzugte copolymerisationsfähige Monomere sind Acrylester oder Methacrylester von C₁-C₂₂-Alkoholen, z. B. Methylacrylat, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Octylmethacrylat, Ethylacrylat, isobutylacrylat, (Meth)Acrylester von perfluorierten C₁-C₂₂-Alkoholen; Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, z. B. Styrol, Vinyltoluol; die Ester der Maleinsäure und der Fumarsäure mit C₁-C₂₂-Alkoholen; Vinylchlorid, Vinylacetat, Ethylen und Butadien, bevorzugt ist Methylacrylat.

[0013] Zusätzlich können auch andere funktionelle Monomere, die mit Acrylnitril und/oder Methacrylnitril copolymerisierbar sind, eingesetzt werden. Die funktionellen Monomere können Hydroxy-, Silan- oder Epoxidgruppen enthalten. Beispiele dafür sind Vinyl-trimethoxysilan, Vinyl-tributoxysilan, Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Vinyl-tris-(methoxyethoxy)-silan, Vinyltriacetoxysilan, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat oder auch 2-Hydroxyethylacrylat.

[0014] Weitere geeignete Acrylnitril-Polymerisate sind SAN-, ABS- und NBR-Copolymere, wobei auch deren Acrylnitril-Anteil die vorstehend beschriebenen Gewichtsprozent aufweisen sollte.

[0015] Vorzugsweise weisen die eingesetzten Polymeren einen Gehalt von mindestens 90 Gew.%, insbesondere mindestens 99 Gew.% Acrylnitrileinheiten auf.

[0016] Es werden Polyacrylnitrilhomopolymere oder -copolymere eingesetzt, deren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) 80.000 bis 210.000, vorzugsweise 175.000 bis 210.000 beträgt.

[0017] Die Festigkeiten der erfindungsgemäßen Fasern betragen mehr als 100 cN/tex, vorzugsweise 101 bis 150 cN/tex.

[0018] Die Anfangsmoduli, bezogen auf 100 % Dehnung, der erfindungsgemäßen Fasern betragen mehr

als 15 N/tex, vorzugsweise 22 bis 35 cN/tex, ganz besonders bevorzugt 22 bis 30 cN/tex.

[0019] Die Reißfestigkeit der erfindungsgemäßen Fasern beträgt mehr als 85 cN/tex, vorzugsweise mehr als 90 cN/tex, bei einer Reißdehnungen von maximal 15 %, vorzugsweise 7 bis 9 %.

[0020] Bevorzugt sind ferner Fasern, wie oben definiert, die Knotenfestigkeiten von mehr als 15 cN/tex aufweisen, insbesondere von 17 bis 20 cN/tex.

[0021] Die Einzelfilamenttiter der erfindungsgemäßen Fasern bewegen sich je nach Verwendungszweck im Bereich 0,3 - 100 dtex, vorzugsweise 0,9 - 20 dtex. Bei textilen Anwendungen werden Titer im Bereich von 1,0 bis 3 dtex bevorzugt.

[0022] Es hat sich im Laufe der Entwicklung herausgestellt, daß derart hochfeste PAN-Fasern auch mit einer hohen Produktivität hergestellt werden können, wenn ~ bestimmte Verfahrensbedingungen eingehalten werden. Insbesondere sind PAN-Fasern der vorstehend beschriebenen Art, d.h. mit Festigkeiten von mehr als 100 cN/tex und ein Anfangsmoduli von mehr als 15 N/tex, bezogen auf 100 % Dehnung, erhältlich, wenn der Spinnndruck der Spinnlösung an der Spinnndüse mindestens 20 bar, vorzugsweise mindestens 30 bar beträgt.

[0023] Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung hochfester Fasern eines Homo- oder Copolymeren mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 80 000 bis 210 000, enthaltend mindestens 70 Gew.-% wiederkehrende Acrylnitril- und/oder Methacrylnitril-Einheiten umfassend folgende Maßnahmen:

a) Herstellung einer Spinnlösung enthaltend ein organisches aprotisches Lösungsmittel oder eine Mischung derartiger Lösungsmittel und mindestens 15 Gew.%, bezogen auf die Spinnlösung, eines Homo- oder Copolymeren enthaltend mindestens 70 Gew.-% wiederkehrende Acrylnitril- und/oder Methacrylnitril-Einheiten

b) Verspinnen dieser Spinnlösung nach einem Naßspinnverfahren oder einem Trockendüsen-Naßspinnverfahren in ein Koagulationsbad, wobei der Spinnndruck der Spinnlösung an der Düse mindestens 20 bar beträgt,

c) Koagulation der ersponnenen Fäden im Koagulationsbad und Abziehen dieser Fäden aus dem Koagulationsbad, und

d) Nachbehandeln der ersponnenen Fäden unter Durchführung einer oder mehrerer Verstreckungen, wobei der Verstreckgrad zwischen Abzugsvorrichtungen der ersponnenen Fäden aus dem Koagulationsbad und Ausgang der Nachbehandlungsstrecke mindestens 1 : 10 beträgt.

[0024] Als Spinnlösungsmittel lassen sich beliebige organische aprotische Lösungsmittel oder eine Mischung solcher Lösungsmittel einsetzen. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Dimethylsulfoxid (DMSO),

Dimethylacetamid (DMAC, N-Methylpyrrolidon (NMP) und insbesondere Dimethylformamid (DMF).

[0025] Für die Herstellung der Spinnlösung können klassischen Verfahren und Maschinen eingesetzt werden. Beim erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Spinnmassekonzentration mindestens 15 %, vorzugsweise mehr als 26 %, insbesondere 29 bis 38 %. Bei Einsatz von Spinnmassekonzentrationen von weniger als 15 % können Probleme mit dem Düsenlauf auftreten; d.h. es kommt beim Verspinnen zu Unregelmäßigkeiten an den Düsen und in der Folge können Verklebungen auftreten. Ferner nimmt die Produktivität der Nachbehandlungsstraße direkt mit der Abnahme der Spinnmassekonzentration ab. Die Viskosität der Spinnlösung beträgt mindestens 150 Pa·s, vorzugsweise 260 bis 450 Pa·s (bestimmt bei 80°C in DMF).

[0026] Die Spinnlösung wird vor dem Verspinnen üblicherweise filtriert und gegebenenfalls entgast. Dabei werden Gelteilchen und gegebenenfalls vorhandene Verunreinigungen entfernt. Der Filtration kommt beim erfindungsgemäßen Verfahren eine große Bedeutung zu, da mit dieser Maßnahme die Fehlerrate beim Verspinnen und bei der Nachbehandlung beträchtlich gesenkt werden kann. So können Spinnfehler nachträglich bei der Kontakt- und Naßver Streckung der Faser zu Wicklungen an den Streckwalzen führen.

[0027] Die Filtration kann mit den dafür bekannten Vorrichtungen durchgeführt werden, beispielsweise mit Filterpressen, in denen die Spinnmasse durch mehrere kompakte Gewebelagen hindurchgepreßt werden. Für die Filtration wird bevorzugt eine 2 oder mehrstufige Hochdruckfiltration bei der Filterkasten mit Stützrohr zum Einsatz kommen (Druck > 30 bar) verwendet. Ein Maß für die Filterwirkung stellt die sogenannte Durchgängigkeit dar; diese stellt eine Obergrenze für diejenigen Teilchendurchmesser dar, welche den Filter noch passieren.

[0028] Im Falle von Spinnlösungen mit DMF als Lösungsmittel werden vorzugsweise Filter mit einer Durchgängigkeit von 5 bis 15 µm eingesetzt. Dies bedeutet, daß Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als 5 bis 15 µm den Filter noch passieren können. Wenn die Filtration der Spinnmasse nicht ordnungsgemäß, d.h. im Falle von Spinnlösungen mit DMF als Lösungsmittel mit einem gröberen Filter als 15 µm durchgeführt wird, ist mit späteren Produktionsstörungen zu rechnen.

[0029] Die Filtrationstemperatur liegt im Falle von DMF-Spinnlösungen vorzugsweise zwischen 80 und 90°C.

[0030] Die Geschwindigkeit beim Austritt der Fäden aus der Spinn Düse muß so gewählt werden, daß die Fasern beim Eintauchen in die Flüssigkeit sich praktisch nicht verbiegen und ihre bisherige Bewegungsrichtung beibehalten. Die Spritzgeschwindigkeit der Spinnlösung kann von mind. 5 m/min bis 50 m/min verändert werden. Bevorzugt werden Spritzgeschwindigkeiten von 15 bis 35 m/min.

[0031] Die Spritzgeschwindigkeit S errechnet sich gemäß der folgenden Gleichung:

$$S = \frac{4 \times F}{Z \times d^2 \times \pi}$$

[0032] Dabei bedeuten:

S = Spritzgeschwindigkeit (m/min)
F = Fördermenge (cm³/min)
Z = Anzahl der Düsenlöcher
d = Düsenlochdurchmesser (mm)

[0033] Infolge der hohen Spritzgeschwindigkeit und des hohen Spinn druckes treten die ersponnenen Fäden ohne merkliche Änderung der Richtung in das Koagulationsbad bzw. durch die Oberfläche des Koagulationsbades ein. Ändert sich die Richtung der Fäden beim Eintauchen in das Koagulationsbad wesentlich, so ist mit Verklebungen der Fasern miteinander und an der Oberfläche der Düse zu rechnen. Im Koagulationsbad kann sich die Bewegungsrichtung der Fäden ändern.

[0034] Infolge der hohen Spritzgeschwindigkeit und der relativ hohen Viskosität der hochkonzentrierten Spinnlösung kann in der Spinn Düse ein hoher Druck aufgebaut werden. Dieser hohe Druck ist wesentlich zur Erzielung hoher Festigkeiten. Bedingt durch die hohe Konzentration ist das Verfahren wiederum sehr wirtschaftlich zu betreiben und besitzt eine hohe Produktivität.

Nachteilig ist jedoch, daß bedingt durch den hohen Druck, Probleme beim Verspinnen auftreten können. Diese äußern sich beispielsweise in einem Verkleckern der Spinn Düse, also einem Kleben von Tropfen der Spinnmasse an den Düsen. Es empfiehlt sich daher, die Temperatur der Spinnlösung beim Auftreten solcher Probleme vor dem Durchtritt durch die Spinn Düse zu erhöhen, um auf diese Weise die Viskosität der Spinnlösung abzusenken. Im Falle von DMF als Spinnlösungsmittel empfiehlt es sich daher, die Spinnlösung kurz vor dem Einlaufen in die Düse auf mindestens 80-100°C aufzuheizen.

[0035] Spinnmasstemperaturen dieser Spinnlösungen unterhalb von 100°C können die oben geschilderten Probleme verursachen. Bei Spinnmasstemperaturen oberhalb von 130°C ist mit dem Verdampfen des DMF und mit Vergilbung der Spinnmasse zu rechnen. Im Falle von DMF arbeitet man also vorzugsweise mit Temperaturen der Spinnlösung vor der Spinn Düse von 80 bis 130°C.

[0036] Der vorstehend angegebene Spinn druck von mindestens 20 bar bezieht sich auf die erwärmte Spinnlösung, deren Temperatur im Bereich von 80 bis 130°C liegt.

[0037] Die richtige Wahl des Düsenlochdurchmessers beeinflusst wesentlich den sauberen und einwandfreien Einlauf der Fäden ins Koagulationsbad. Die erforder-

derlichen hohen Spritzgeschwindigkeiten des erfindungsgemäßen Verfahrens sind insbesondere bei der Wahl großer Düsenlochdurchmesser schwierig zu realisieren. In diesen Fällen ist mit Problemen beim Verspinnen und einem Verkleckern der Spinnöse zu rechnen. Treten solche Probleme auf, so empfiehlt es sich im Einzelfall, die Düsendurchmesser zu verkleinern.

[0038] Daneben kann durch die Wahl der Dicke des Fadens dessen Verhalten beim Einpressen in die Flüssigkeit des Koagulationsbades beeinflusst werden. Wie bereits erwähnt müssen die Fäden unter solchen Bedingungen in das Koagulationsbad eingepreßt werden, daß die Fasern sich beim Eintauchen in die Flüssigkeit nicht verbiegen und ihre bisherige Geschwindigkeitsrichtung verlieren. Dies kann auch durch die Wahl des Durchmesser der Düsenlöcher beeinflusst werden.

[0039] Typischerweise betragen die Düsenlochdurchmesser weniger als 150 µm; bevorzugt werden Düsenlochdurchmesser von 60 bis 120 µm.

[0040] Das Verspinnen kann nach dem an sich bekannten Nassspinnverfahren oder Trockendüsen-Nassspinnverfahren erfolgen. Dazu kann die Spinnöse im Koagulationsbad untergetaucht werden oder die Spinnöse ist zur Koagulationsbadoberfläche in einem vorgegebenen Abstand angebracht, wodurch das Verspinnen durch einen Luftspalt erfolgt. Der Abstand zwischen der Spinnöse und der Koagulationsbadoberfläche kann in weiten Bereichen variiert werden, vorzugsweise beträgt der Abstand weniger als 10 Millimeter, insbesondere 1 bis 10 mm.

[0041] Das Koagulationsbad ist in der Regel eine wäßrige Mischung enthaltend ein organisches aprotisches Lösungsmittel - beispielsweise eine Lösung, Dispersion oder Suspension dieses organischen aprotischen Lösungsmittels in Wasser. Vorzugsweise ist das organische aprotische Lösungsmittel im Koagulationsbad das jeweils gewählte Spinnlösungsmittel.

[0042] Die Konzentration des organischen aprotischen Lösungsmittels ist dabei im Einzelfall so zu wählen, daß sich eine ausreichend schnelle und vollständige Koagulation ergibt. Beim Arbeiten mit relativ hochkonzentrierten Spinnlösungen ist darauf zu achten, daß die Konzentration des organisch aprotischen Lösungsmittels im Koagulationsbad nicht zu hoch ist bzw. wird. Wird die Konzentration des organisch aprotischen Lösungsmittels im Koagulationsbad zu hoch gewählt, so kann Faserverklebung an der Abzugsgalette erfolgen, da keine vollständige Koagulation der Faser gewährleistet ist.

[0043] Typischerweise arbeitet man mit Konzentrationen des organisch aprotischen Lösungsmittels von weniger als 75 Gew.%, bevorzugt weniger als 50 Gew.%, insbesondere 20 bis 50 Gew.% (bezogen auf die Lösung im Koagulationsbad).

[0044] Die Temperatur des Koagulationsbades beträgt zwischen 20 und 110°C, vorzugsweise 40 bis 90°C, insbesondere 60 bis 85°C.

[0045] Die Länge des Koagulationsbades beträgt -in

Abhängigkeit von der Spritzgeschwindigkeit- mindestens 0,5 m. In jedem Fall muß die Länge des Koagulationsbades so gewählt werden, daß eine für die anschließenden Nachbehandlung ausreichende Koagulation erreicht wird.

[0046] Im Anschluß an die Koagulation wird die Faser nachbehandelt; dies kann auf einer an sich bekannten Nachbehandlungsanlage geschehen.

[0047] Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch das erfindungsgemäße Verspinnen PAN-Fasern erhältlich sind, die sehr hoch verstreckt werden können. Zur Herstellung von hochfesten PAN-Fasern werden die ersponnenen Fäden unter Durchführung einer oder mehrerer Verstreckungen nachbehandelt, wobei der Gesamtverstreckgrad zwischen Abzugsvorrichtungen der ersponnenen Fäden aus dem Koagulationsbad und Ausgang der Nachbehandlungsstrecke mindestens 1 : 10, vorzugsweise 1 : 10 bis 1 : 25, beträgt.

[0048] In der Nachbehandlung kann die Faser nach dem Verlassen des Koagulationsbades beispielsweise ein- oder mehrfach gewaschen werden, wobei in diesen Schritten noch eine zusätzliche Koagulation erfolgen kann. Üblicherweise wird die Faser während mindestens eines Waschschruttes naßverstreckt und/oder avi-
viert. Im Anschluß an die Wäsche wird üblicherweise getrocknet. Alsdann werden die Fasern in einem weiteren Verstreckschritt nachverstreckt; dies kann durch Verstrecken im Heißluftbad und/oder durch Kontaktverstreckung, beispielsweise über beheizte Galetten, erfolgen, wobei im Falle einer Kontaktverstreckung das Ver-
streckverhältnis mindestens 1:1,5 beträgt. Anschließend werden die Fasern vorzugsweise unter Spannung abgezogen. Ferner ist es möglich und bevorzugt, die ver-
streckten Fasern im Anschluß an die Nachverstreckung zu fixieren. Diese erfolgt vorteilhafterweise durch Erhitzen auf Temperaturen von 130 bis 350°C, vorzugs-
weise 150 bis 250°C, in einer Normalatmosphäre. Durch diese Fixierung wird die PAN-Faser stabilisiert und die Dichte steigt von etwa 1,18 g/cm³ auf Werte von
mehr als 1,2 g/cm³, wobei dieser Dichteanstieg mit einem teilweisen Festigkeitsverlust einhergehen kann.

[0049] Danach können die Fasern einer Schneidevorrichtung zugeführt werden oder die Fasern werden als Filamente weiterverarbeitet, beispielsweise aufgespult.

[0050] Solche Nachbehandlungsverfahren der PAN-Fasern sind an sich bekannt und beispielsweise in den EP-A-0,044,534, EP-A-0,165,372 und EP-A-0,255,109 beschrieben.

[0051] Die erfindungsgemäßen PAN-Fasern können für unterschiedlichste Anwendungen eingesetzt werden. Typischerweise setzt man diese Fasern für technische Zwecke ein. Beispiele dafür sind der Einsatz als Verstärkungsmaterial für die Herstellung von Verbundwerkstoffen, beispielsweise für die Herstellung faserverstärkter thermoplastischer oder duroplastischer Kunststoffe oder insbesondere für die Herstellung von faserverstärkten hydraulisch abbindenden Materialien, beispielsweise in Beton. Die erfindungsgemäßen

PAN-Filamente eignen sich bevorzugt für die Herstellung von UV-beständigen Seilen, Leinen und Verdeckstoffen aller Art. Beispiele Verdeckstoffen sind Verdecke, Planen etc. für die Automobilindustrie oder Abdeckplanen zum Schutz von Oberflächen und Gegenständen.

[0052] Desweiteren können die erfindungsgemäßen PAN-Fasern zur Herstellung von Vliesstoffen eingesetzt werden, die z.B. als Filter oder als Geotextilien Verwendung finden.

[0053] Ein weiteres bevorzugtes Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen PAN-Fasern ist die Herstellung von Reibbelägen, insbesondere von Bremsbelägen.

Patentansprüche

1. Fasern aus Homo- oder Copolymeren mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 80 000 bis 210 000, enthaltend mindestens 70 Gew.-% wiederkehrende Acrylnitril- und/oder Methacrylnitril-Einheiten, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Fasern eine Festigkeit von mehr als 100 cN/tex und ein Anfangsmodul von mehr als 15 N/tex, bezogen auf 100 % Dehnung, aufweisen.
2. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Homo- oder Copolymer einen Gehalt von mindestens 90 Gew.-% Acrylnitrileinheiten aufweist.
3. Faser nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Homo- oder Copolymer einen Gehalt von mindestens 99 Gew.-% Acrylnitrileinheiten aufweist.
4. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Faser eine Festigkeit von 101 bis 150 cN/tex aufweist.
5. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Faser ein Anfangsmodul, bezogen auf 100 % Dehnung, von 22 bis 35 cN/tex aufweist.
6. Faser nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Faser ein Anfangsmodul, bezogen auf 100 % Dehnung, von 22 bis 30 cN/tex aufweist.
7. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Faser eine Reißfestigkeit von mehr als 85 cN/tex aufweist.
8. Faser nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Faser eine Reißfestigkeit von mehr als 90 cN/tex aufweist.
9. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Faser eine Reißdehnung von maximal

15 % aufweist.

10. Faser nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Faser eine Reißdehnung von 7 bis 9 % aufweist.
11. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Faser einen Einzelfilamenttiter von 0,3 bis 100 dtex besitzt.
12. Faser nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Faser einen Einzelfilamenttiter von 0,9 bis 20 dtex besitzt.
13. Verfahren zur Herstellung von hochfesten Fasern eines Homo- oder Copolymeren mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 80 000 bis 210 000, enthaltend mindestens 70 Gew.-% wiederkehrende Acrylnitril- und/oder Methacrylnitril-Einheiten umfassend folgende Maßnahmen:
 - a) Herstellung einer Spinnlösung enthaltend ein organisches aprotisches Lösungsmittel oder eine Mischung derartiger Lösungsmittel und mindestens 15 Gew.%, bezogen auf die Spinnlösung, eines Homo- oder Copolymeren enthaltend mindestens 70 Gew.-% wiederkehrende Acrylnitril- und/oder Methacrylnitril-einheiten
 - b) Verspinnen dieser Spinnlösung nach einem Naßspinnverfahren oder einem Trockendüsen-Naßspinnverfahren in ein Koagulationsbad, wobei der Spindruck der Spinnlösung an der Düse mindestens 20 bar beträgt,
 - c) Koagulation der ersponnenen Fäden im Koagulationsbad und Abziehen dieser Fäden aus dem Koagulationsbad, und
 - d) Nachbehandeln der ersponnenen Fäden unter Durchführung einer oder mehrerer Verstreckungen, wobei der Verstreckgrad zwischen Abzugsvorrichtungen der ersponnenen Fäden aus dem Koagulationsbad und Ausgang der Nachbehandlungsstrecke mindestens 1: 10 beträgt.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylacetamid (DMAC), N-Methylpyrrolidon (NMP) und insbesondere Dimethylformamid (DMF) eingesetzt wird.
15. Verfahren gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Spinnmassekonzentration mehr als 26 % beträgt.
16. Verfahren gemäß Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Spinnmassekonzentration 29 bis 38 % beträgt.

17. Verfahren gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Viskosität der Spinnlösung mindestens 150 Pa·s, insbesondere 260 bis 450 Pa·s (bestimmt bei 80 °C in DMF) beträgt.
18. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Spinnlösung vor dem Verspinnen durch einen Filter von 5 - 15 µm Durchgängigkeit filtriert wird.
19. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Temperatur der Spinnlösung vor der Spinn Düse 80 bis 130 °C beträgt.
20. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Düsenlochdurchmesser 60 bis 150 µm beträgt.
21. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Spritzgeschwindigkeit 5 bis 50 m/min beträgt.
22. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Spinn Druck der Spinnlösung an der Düse mindestens 30 bar beträgt.
23. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verspinnen durch ein Trockendüsen-Naßspinnverfahren erfolgt, wobei die Breite des Luftspaltes zwischen Spinn Düse und Oberfläche des Koagulationsbades 1 bis 10 mm beträgt.
24. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Koagulationsbad eine wäßrig Mischung des Spinnlösungsmittels ist, wobei die Konzentration des Spinnlösungsmittels weniger als 75 Gew. %, bezogen auf das Koagulationsbad, beträgt.
25. Verfahren nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Koagulationsbad eine wäßrig Mischung des Spinnlösungsmittels ist, wobei die Konzentration des Spinnlösungsmittels weniger als 50 Gew. %, bezogen auf das Koagulationsbad, beträgt.
26. Verfahren nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Koagulationsbad eine wäßrig Mischung des Spinnlösungsmittels ist, wobei die Konzentration des Spinnlösungsmittels 20 bis 50 Gew. %, bezogen auf das Koagulationsbad, beträgt.
27. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Temperatur des Koagulationsbad 20 bis 110°C, vorzugsweise 40 bis 90°C, insbesondere 60 bis 85°C, beträgt.

28. Verwendung der Fasern nach Anspruch 1 als Verstärkungsmaterialien für die Herstellung von Verbundwerkstoffen.
29. Verwendung nach Anspruch 28, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verbundwerkstoffe faserverstärkte hydraulisch abbindende Materialien sind.
30. Verwendung der Fasern nach Anspruch 1 zur Herstellung von Vliesstoffen, insbesondere zur Herstellung von Filtern oder von Geotextilien.
31. Verwendung der Fasern nach Anspruch 1 zur Herstellung von Reibbelägen.
32. Verwendung der Fasern nach Anspruch 1 zur Herstellung von Seilen und Leinen.
33. Verwendung der Fasern nach Anspruch 1 zur Herstellung von Verdeckstoffen.
34. Verbundwerkstoff, Vliesstoff, Reibbelag, Seile, Leinen oder Verdeckstoff enthaltend Fasern nach Anspruch 1.

Claims

1. Fibers of homo- or copolymers having a weight average molecular weight in the range from 80 000 to 210 000 and containing at least 70% by weight of recurring acrylonitrile and/or methacrylonitrile units, **characterized in that** the fibers have a tenacity of more than 100 cN/tex and an initial modulus of more than 15 N/tex, based on 100% extension.
2. Fiber according to claim 1, **characterized in that** the homo- or copolymer contains at least 90% by weight of acrylonitrile units.
3. Fiber according to claim 2, **characterized in that** the homo- or copolymer contains at least 99% by weight of acrylonitrile units.
4. Fiber according to claim 1, **characterized in that** the fiber has a tenacity in the range from 101 to 150 cN/tex.
5. Fiber according to claim 1, **characterized in that** the fiber has an initial modulus (based on 100% extension) in the range from 22 to 35 cN/tex.
6. Fiber according to claim 5, **characterized in that** the fiber has an initial modulus (based on 100% extension) in the range from 22 to 30 cN/tex.
7. Fiber according to claim 1, **characterized in that** the fiber has a breaking strength of more than 85

cN/tex.

8. Fiber according to claim 7, **characterized in that** the fiber has a breaking strength of more than 90 cN/tex.

9. Fiber according to claim 1, **characterized in that** the fiber has a breaking extension of not more than 15%.

10. Fiber according to claim 9, **characterized in that** the fiber has a breaking extension in the range from 7 to 9%.

11. Fiber according to claim 1, **characterized in that** the fiber has a single filament linear density in the range from 0.3 to 100 dtex.

12. Fiber according to claim 11, **characterized in that** the fiber has a single filament linear density in the range from 0.9 to 20 dtex.

13. A process for producing high strength fibers of homo- or copolymers having a weight average molecular weight in the range from 80 000 to 210 000 and containing at least 70% by weight of recurring acrylonitrile and/or methacrylonitrile units, comprising the following measures:

a) preparing a spinning solution containing an organic aprotic solvent or a mixture of such solvents and at least 15% by weight, based on the spinning solution, of a homo- or copolymer containing at least 70% by weight of recurring acrylonitrile and/or methacrylonitrile units,

b) spinning this spinning solution by a wet spinning process or by a dry jet-wet spinning process into a coagulation bath at a spinning pressure of the spinning solution on the die of at least 20 bar,

c) coagulating the spun filaments in the coagulation bath and withdrawing these filaments from the coagulation bath, and

d) aftertreating the spun filaments by performing one or more drawing steps, the draw ratio between the devices for withdrawing the spun filaments from the coagulation bath and the point of exit from the aftertreatment sector being at least 1:10.

14. A process according to claim 13, **characterized in that** the solvent used is dimethyl sulfoxide (DMSO), dimethylacetamide (DMAC), N-methylpyrrolidone (NMP) and especially dimethylformamide (DMF).

15. A process according to claim 13, **characterized in that** the spinning dope concentration is more than 26%.

16. A process according to claim 15, **characterized in that** the spinning dope concentration is in the range from 29 to 38%.

17. A process according to claim 13, **characterized in that** the viscosity of the spinning solution is at least 150 Pa·s and especially in the range from 260 to 450 Pa·s (determined at 80°C in DMF).

18. A process according to claim 13, **characterized in that** the spinning solution is filtered through a filter of 5-15 µm permeability prior to spinning.

19. A process according to claim 13, **characterized in that** the temperature of the spinning solution upstream of the spinneret die is in the range from 80 to 130°C.

20. A process according to claim 13, **characterized in that** the die hole diameter is in the range from 60 to 150 µm.

21. A process according to claim 13, **characterized in that** the extrusion speed is in the range from 5 to 50 m/min.

22. A process according to claim 13, **characterized in that** the spinning pressure of the spinning solution on the die is at least 30 bar.

23. A process according to claim 13, **characterized in that** the spinning is effected by means of a dry jet-wet spinning process in which the size of the air gap between the spinneret die and the surface of the coagulation bath is in the range from 1 to 10 mm.

24. A process according to claim 13, **characterized in that** the coagulation bath is an aqueous mixture of the spinning solvent, the concentration of the spinning solvent being less than 75% by weight, based on the coagulation bath.

25. A process according to claim 24, **characterized in that** the coagulation bath is an aqueous mixture of the spinning solvent, the concentration of the spinning solvent being less than 50% by weight, based on the coagulation bath.

26. A process according to claim 25, **characterized in that** the coagulation bath is an aqueous mixture of the spinning solvent, the concentration of the spinning solvent being in the range from 20 to 50% by weight, based on the coagulation bath.

27. A process according to claim 13, **characterized in that** the temperature of the coagulation bath is in the range from 20 to 110°C, preferably in the range from 40 to 90°C and especially in the range from 60

to 85°C.

28. The use of the fibers according to claim 1 as reinforcing materials for the manufacture of composite materials.

29. The use according to claim 28, **characterized in that** the composite materials are fiber-reinforced hydraulically setting materials.

30. The use of the fibers according to claim 1 for manufacturing nonwovens, in particular for manufacturing filters or geotextiles.

31. The use of the fibers according to claim 1 for manufacturing friction linings.

32. The use of the fibers according to claim 1 for manufacturing ropes and lines.

33. The use of the fibers according to claim 1 for manufacturing tilt fabrics.

34. Composite material, nonwoven, friction lining, ropes, lines or tilt fabric comprising fibers according to claim 1.

Revendications

1. Fibres composées d'homo- ou de co-polymères ayant une masse moléculaire moyenne en poids allant de 80 000 à 210 000, contenant au moins 70% en poids de motifs récurrents d'acrylonitrile et/ou de méthacrylonitrile, **caractérisées en ce que** les fibres présentent une ténacité supérieure à 100 cN/tex et un module initial supérieur à 15 N/tex pour un allongement de 100%.

2. Fibre selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'homo- ou le co-polymère présente une teneur en motifs d'acrylonitrile d'au moins 90% en poids.

3. Fibre selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** l'homo- ou le co-polymère présente une teneur en motifs d'acrylonitrile d'au moins 99% en poids.

4. Fibre selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la fibre présente une ténacité de 101 cN/tex à 150 cN/tex.

5. Fibre selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la fibre présente un module initial allant de 22 cN/tex à 35 cN/tex pour un allongement de 100%.

6. Fibre selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** la fibre présente un module initial allant de 22 cN/tex à 30 cN/tex pour un allongement de 100%.

7. Fibre selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la fibre présente une résistance à la rupture supérieure à 85 cN/tex.

5 8. Fibre selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** la fibre présente une résistance à la rupture supérieure à 90 cN/tex.

10 9. Fibre selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la fibre présente un allongement à la rupture de 15% maximum.

15 10. Fibre selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** la fibre présente un allongement à la rupture allant de 7% à 9%.

20 11. Fibre selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la fibre présente un titre de filament individuel allant de 0,3 dtex à 100 dtex.

25 12. Fibre selon la revendication 11, **caractérisée en ce que** la fibre présente un titre de filament individuel allant de 0,9 dtex à 20 dtex.

30 13. Procédé de fabrication de fibres à haute résistance d'un homo- ou co-polymère ayant une masse moléculaire moyenne en poids allant de 80 000 à 210 000, contenant au moins 70% en poids de motifs récurrents d'acrylonitrile et/ou de méthacrylonitrile comprenant les étapes consistant à:

a) préparer une solution à filer contenant un solvant aprotique organique ou un mélange de tels solvants et au moins 15% en poids, par rapport à la solution à filer, d'un homo- ou d'un co-polymère contenant au moins 70% en poids de motifs récurrents d'acrylonitrile et/ou de méthacrylonitrile.

b) filer cette solution à filer selon un procédé de filage au mouillé ou selon un procédé de filage au mouillé dans une filière non immergée dans un bain de coagulation, la pression de filage de la solution à filer au niveau de la filière étant d'au moins 20 bars,

c) coaguler les fils filés dans le bain de coagulation et retirer ces fils du bain de coagulation, et

d) traiter ultérieurement les fils filés en réalisant un ou plusieurs étirages, le rapport d'étirage entre la sortie des dispositifs de retrait des fils filés hors du bain de coagulation et la sortie du banc d'étirage de traitement ultérieur étant d'au moins 1:10.

55 14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** l'on emploie, en tant que solvant, le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylacétamide (DMAC), la N-méthylpyrrolidone (NMP) et, en par-

ticulier, le diméthylformamide (DMF).

15. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** la concentration en matière filable est supérieure à 26%. 5
16. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** la concentration en matière filable va de 29% à 38%. 10
17. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** la viscosité dynamique de la solution à filer va d'au moins 150 Pa.s, en particulier de 260 Pa.s à 450 Pa.s (déterminée à 80°C dans du DMF). 15
18. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que**, avant le filage, la solution à filer est filtrée à travers un filtre d'une porosité allant de 5 µm à 15 µm. 20
19. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** la température de la solution à filer en amont de la filière va de 80 C à 130°C. 25
20. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** le diamètre de l'orifice de la filière va de 60 µm à 150 µm. 30
21. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** la vitesse d'éjection va de 5 m/min à 50 m/min. 35
22. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** la pression de filage de la solution à filer au niveau de la filière est d'au moins 30 bars. 40
23. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** l'on réalise le filage selon un procédé de filage au mouillé dans une filière non immergée, la largeur de l'espace entre la filière et la surface du bain de coagulation allant de 1 mm à 10 mm. 45
24. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** le bain de coagulation est un mélange aqueux du solvant de filage, la concentration du solvant de filage étant inférieure à 75% en poids par rapport au bain de coagulation. 50
25. Procédé selon la revendication 24, **caractérisé en ce que** le bain de coagulation est un mélange aqueux du solvant de filage, la concentration du solvant de filage étant inférieure à 50% en poids par rapport au bain de coagulation. 55
26. Procédé selon la revendication 25, **caractérisé en ce que** le bain de coagulation est un mélange aqueux du solvant de filage, la concentration du solvant de filage allant de 20% à 50% en poids par

rapport au bain de coagulation.

27. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** la température du bain de coagulation va de 20°C à 110°C, de préférence de 40°C à 90°C, en particulier de 60°C à 85°C.
28. Utilisation des fibres selon la revendication 1 en tant que matériaux de renforcement pour la fabrication de matériaux composites.
29. Utilisation selon la revendication 28, **caractérisée en ce que** les matériaux composites sont des matériaux renforcés par des fibres à durcissement hydraulique.
30. Utilisation des fibres selon la revendication 1 pour la fabrication de non-tissés, en particulier pour la fabrication de filtres ou de géotextiles.
31. Utilisation des fibres selon la revendication 1 pour la fabrication de garnitures de friction.
32. Utilisation des fibres selon la revendication 1 pour la fabrication de cordes et de cordons.
33. Utilisation des fibres selon la revendication 1 pour la fabrication de matières de recouvrement.
34. Matériau composite, non-tissés, garniture de friction, cordes, cordons ou matières de recouvrement contenant des fibres selon la revendication 1.