

Nylon 7, ein faserbildendes Polyamid [*]

VON DR. C. F. HORN, B. T. FREURE, H. VINEYARD UND H. J. DECKER
RESEARCH AND DEVELOPMENT DEPARTMENT, UNION CARBIDE CHEMICALS COMPANY,
SOUTH CHARLESTON, WEST VIRGINIA (USA)

7-Aminoheptansäureester lassen sich in vier Stufen aus ϵ -Caprolacton darstellen. Diese Synthese zusammen mit einem einfachen Verfahren zur Polykondensation gibt die Möglichkeit zur großtechnischen Produktion von Nylon 7. Dieses Polyamid unterscheidet sich von Nylon 6 und 6.6 nur wenig, zeigt aber in einigen Eigenschaften (Naßfestigkeit, Elastizitätsmodul, Dehnungsvermögen usw. nach dem Tempern in kochendem Wasser) ein etwas günstigeres Verhalten.

Nylon 7, das Polyamid der 7-Aminoheptansäure, wurde 1902 entdeckt [1]. Obwohl Polyamidfasern, wie Nylon 6 (Polycapronsäureamid) und Nylon 6.6 (Polyhexamethylenadipinsäureamid) in den letzten 20 Jahren beträchtliche Anwendung gefunden haben, ist relativ wenig über Nylon 7 (Polyheptansäureamid) bekannt geworden. Kleine Ansätze wurden z.B. auf folgenden Wegen hergestellt: Suberon \rightarrow Suberonoxim \rightarrow Önanthsäurelactam [2], Pimelinsäuredinitril \rightarrow 7-Aminoheptansäurenitril \rightarrow 7-Aminoheptansäure [3]. An diesen Proben wurden einige Eigenschaften des Polyheptansäureamids ermittelt. Wiloth [4] untersuchte die Kinetik der Polykondensation der 7-Aminoheptansäure, Schaaf [5] den Reaktionsverlauf der Önanthsäurelactam-Polykondensation.

In den letzten Jahren entwickelte eine Gruppe russischer Forscher [6] einen Prozeß für die Herstellung von 7-Aminoheptansäure durch Telomerisation von Äthylen mit Tetrachlor-kohlenstoff. Das Zwischenprodukt dieser Synthese 1.1.1.7-Tetrachlorheptan, wird zur ω -Chlorcarbonsäure hydrolysiert und aminiert. Angeblich wird in der Sowjetunion eine großtechnische Entwicklung des Nylon 7 erwogen.

In den Laboratorien der Union Carbide Chemicals Company wurden die Synthese des 7-Aminoheptansäure-äthylesters und ein einfacher Polykondensationsprozeß, der zum hochmolekularen Polyamid führt, entwickelt. Damit sind die Möglichkeiten zur großtechnischen Produktion von Nylon 7 gegeben. Weiterhin sind die Fasereigenschaften von Nylon 7 untersucht worden.

Synthese von Estern der 7-Aminoheptansäure

ϵ -Caprolacton dient als Ausgangsmaterial. Es ist durch Oxydation von Cyclohexanon mit Peressigsäure [7] leicht zugänglich. Acht Ester der 7-Aminoheptansäure

[*] Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 9. April 1962 in Bad Nauheim.

[1] A. Manasse, Chem. Ber. 35, 1367 (1902).

[2] A. Novotny, US-Pat. 2579851 (25. 12. 1951).

[3] D. D. Coffman et al., J. Polymer Sci. 3, 85 (1948).

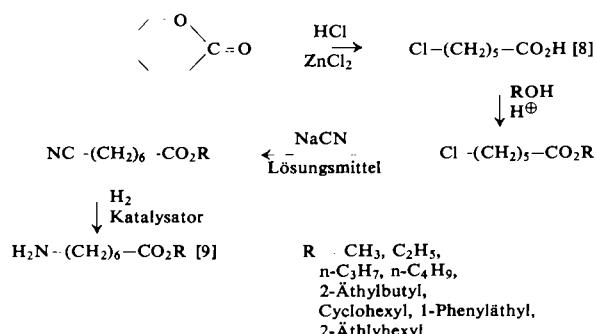
[4] F. Wiloth, Kolloid-Z. 160, 48 (1958).

[5] S. Schaaf, Faserforsch. u. Textiltechn. 10, 328 (1959).

[6] A. Nesmejanow et al., Chem. Techn. 9, 139 (1957); N. V. Mikhailov et al., Hochmolekul. Verbind. (russ.) 1, 185 (1959).

[7] P. S. Starcher u. B. Phillips, J. Amer. chem. Soc. 80, 4079 (1958).

wurden in guten Ausbeuten in einem vierstufigen Verfahren synthetisiert, das im Schema 1 wiedergegeben ist.



Schema 1. Synthese von Estern der 7-Aminoheptansäure

Einige Eigenschaften dieser Ester sowie ihre Stabilität gegen Polymerisation während der Destillation und der Aufbewahrung bei Zimmertemperatur sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Eigenschaften und Stabilität von Estern der 7-Aminoheptansäure

Ester	K _p [°C/mm Hg]	n _D ²⁰	Esterverlust während der Dest. durch Polymerisation [%]	Stabilität bei 20 °C [*]
Methyl	ca. 70/1	—	33	< 1 Std.
Äthyl	78–81/1	1,4368	5–7	1–1,5 Tage
n-Propyl	78–80/0,5	—	5	2 Tage
n-Butyl	85–90/0,4	1,4396	0,5	7 Tage
2-Äthylbutyl	104–106/0,4	1,4442	—	6 Tage
Cyclohexyl	110–115/0,5	—	4,5	8 Tage
1-Phenyläthyl	145–155/0,4	1,4976	20	6 Tage
2-Äthylhexyl	nicht destillierbar	—	—	10 Tage

[*] Zeit bis zur ersten Polymerenbildung

Der beim Aufbewahren der Ester bei Zimmertemperatur gebildete Niederschlag ist ein lineares oligomeres Produkt, das aus bis zu 5 Monomereneinheiten besteht. Das niedrige Molekulargewicht ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß die Oligomeren, nachdem sie eine gewisse Kettenlänge erreicht haben, im Ester unlöslich werden. Die der Oligomerisation parallel gehende Bildung von Alkohol verringert die Löslichkeit zusätzlich. Man nimmt an, daß in Abwesenheit von Was-

[8] P. S. Starcher u. B. Phillips, US-Pat. 2839576 (17. 6. 1959).

[9] Union Carbide Corp., Franz. Pat. 1210137 (28. 12. 1959).

ser die Bildung der Oligomeren auf eine Aminolyse zurückzuführen ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Aminolyse scheint um so kleiner zu sein, je größer die Zahl der Kohlenstoffatome im Alkohol ist.

Die bei der Destillation der Ester entstehenden Polymeren haben eine reduzierte Viscosität I_R zwischen 0,1 und 0,35 ($I_R = \frac{\Delta N}{No} \cdot \frac{1}{C}$; $C = 0,2 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ Lösung; Lösungsmittel: Phenol/Tetrachloräthan, 3:2; Temperatur: 30°C). Sie können durch Alkoholyse bei Überdruck in monomere Ester umgewandelt werden.

Herstellung des Nylon 7

Werden die Ester der 7-Aminoheptansäure bei Atmosphärendruck einige Stunden auf 270–280 °C erhitzt, um sie in hochmolekulares Polyamid umzuwandeln, so kann man den gleichen Trend in der Stabilität sehen, den man bei der Destillation und bei Zimmertemperatur beobachtet (Tabelle 1). Zur Entfernung des Alkohols wurde während des Erhitzenes Stickstoff durch die Schmelze geleitet. Die Polymeren der höheren oder sekundären Ester hatten niedrigere Molekulargewichte als solche, deren Ausgangsmonomere Ester mit niedrigeren und primären Alkoholen waren.

Tabelle 2. Herstellung von Nylon 7 aus Estern der 7-Aminoheptansäure
 $n\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}_2\text{R} \xrightarrow{270^\circ\text{C}} [-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-]_n + n\text{ROH}$

Ester	Dauer des Erhitzenes [Std.]	Reduz. Viscosität
Methyl [*]	5	0,89
Aethyl	4	0,66
n-Propyl	3,5	0,76
n-Butyl	5	0,48
2-Äthylbutyl	5	0,38
Cyclohexyl	5	0,36
1-Phenyläthyl	5,5	0,55
7-Aminoheptansäure	1,5	1,64

[*] Der Methylester war praktisch schon vor dem Erhitzen ein Oligomeres.

Es war unerwartet, daß Methyl- und Äthylester, obwohl sie sich bei Zimmertemperatur leicht in oligomere Produkte umwandeln, beim Erhitzen nur Polymere mit geringem Molekulargewicht bilden (Tabelle 2). Bei der Polymerisation der freien Aminosäure erreicht man in 1/3 der Zeit eine fast doppelt so hohe Viscosität. Selbst wenn der Äthylester 16 Stunden erhitzt wurde, erhielt man nur ein Polyamid, dessen Molekulargewicht noch unterhalb des zum Schmelzspinnen erwünschten Bereiches (1,0 bis 1,9) lag. Erst nach etwa 24 Stunden bei 270 °C bildete sich ein Polyamid mit einer Viscosität von 1,15. Jedoch war dieses Produkt infolge thermischen Abbaus nicht weiß.

Der Unterschied in der Polykondensationsgeschwindigkeit zwischen der freien Aminosäure und ihren Estern entspricht der Annahme, daß die Polykondensation der Aminosäure durch die H⁺-Ionen der Carboxylgruppen autokatalysiert wird [4]. In Abwesenheit von H⁺-Ionen (Ester) dürfte die Polykondensation eine aminolytische Reaktion sein, die durch die sterischen Verhältnisse an den Estergruppen beeinflußt wird. CaCO₃, LiAlH₄, CH₃ONa, NaOH usw. katalysierten die Polymerisation des Äthylesters nicht.

Wurde der Äthylester bei Atmosphärendruck ein paar Stunden mit destilliertem Wasser auf 90–100 °C erhitzt,

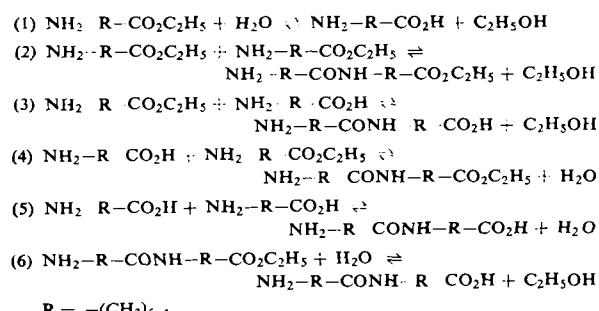
so hinterblieb nach dem Entfernen von Wasser und Alkohol ein Produkt, das ohne weiteres zu hochmolekularem Nylon 7 polykondensiert werden konnte [10] (Tabelle 3).

Tabelle 3. Polykondensation von 7-Aminoheptansäure-Äthylester nach Erhitzen mit Wasser auf 100 °C. Polykondensationstemperatur: 270 °C

Ester: Wasser [Mol: Mol]	Erh. m. H ₂ O [Std.]	Polykond. [Std.]	Reduz. Viscosität
1:0,1	3,5	4	0,66
1:1	3	4	0,72
1:1,5	3	4	0,64
1:2	3	4	0,70
1:3	3	4	1,00
1:4	3	4	1,02
1:5	3	4	1,18
1:10	3	3,75	1,70
1:15	3	4	2,05
1:20	3	4	2,01
1:—	—	4	0,66
1:—	—	24	1,15

Das beim Erhitzen mit Wasser entstehende Produkt ist ein weißer, wachsartiger und bröckeliger Stoff, der zwischen 140 und 180 °C schmilzt (Schmelzpunkt der 7-Aminoheptansäure: 195 °C). Der Schmelzpunkt hängt zu einem gewissen Grade von der maximalen Temperatur und der Wassermenge ab, mit der der Ester erhitzt wurde. Das Produkt ist bei Zimmertemperatur stabil und kann ohne besondere Vorsichtsmaßregeln gehandhabt werden. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, daß es im wesentlichen monomer und zu einem geringeren Grade dimer ist. Obwohl dafür kein eindeutiger Beweis vorhanden ist, wird angenommen, daß kleinere Mengen von Önanthlactam und höhere lineare Oligomere (besonders bei höherer Temperatur) gebildet werden.

Das Infrarot-Spektrum des beim Erhitzen des Äthylesters mit Wasser entstehenden Produktes zeigt scharfe Banden bei 6,6 μ und 7,2 μ für -COO[⊖], bei 3,2 μ für -NH₃[⊕], und bei 6,1 μ für -NH₂ und -NHCO-. Die Bande bei 5,8 μ kann wahrscheinlich auch -COOH und -COOC₂H₅ zugeschrieben werden. Die für einige Aminosäuren charakteristischen Banden bei 3,9 μ und 4,7 μ waren auch vorhanden. Das Infrarot-Spektrum läßt darauf schließen, daß beim Erhitzen mit Wasser die im Schema 2 zusammengefaßten Reaktionen stattfinden.



Schema 2. Beim Erhitzen von 7-Aminoheptansäure-Äthylester mit Wasser mögliche Reaktionen

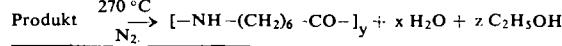
Im Vergleich mit Tabelle 3 kann man feststellen, daß Umsetzungen (1) und (6) (Hydrolyse) gegenüber den Reaktionen (2) und (3) (Aminolyse) um so mehr dominieren, je kleiner das Molverhältnis Ester:Wasser ist. Die Umsetzungen (4) und (5) (Amidierung) dürften während der Destillation des Was-

[10] C. F. Horn, Brit. Pat. 857062 (29. 12. 1960); Brit. Pat. 857657 (29. 12. 1960).

ser-Alkohol-Gemisches bei 100 °C oder mehr eintreten. Dem Infrarot-Spektrum entsprechend ist das beim Erhitzen mit Wasser entstehende Produkt eine Mischung von 7-Aminoheptansäure mit hauptsächlich dimerer Säure und dimerem Ester. Eine Ammoniumsalz-Bildung zwischen diesen drei Komponenten geht ebenfalls aus dem Infrarot-Spektrum hervor.

In vielen Fällen ist es nicht notwendig das Produkt zu isolieren. Vielmehr kann man nach dem Erhitzen mit Wasser die Temperatur sogleich auf 270 °C erhöhen, um die Polykondensation herbeizuführen (Tabelle 3). Das isolierte Produkt kann leicht zu hochmolekularem Nylon 7 polykondensiert werden, indem man es bei Atmosphärendruck wie in Tabelle 4 beschrieben erhitzt.

Tabelle 4. Herstellung von Nylon 7 aus dem beim Erhitzen von 7-Aminoheptansäure-äthylester mit Wasser entstehenden Produkt [*]



Polykondensation [**] [Std.]	Reduz. Viscosität
0,5	1,1
1	1,5
1,5	1,73
2	1,92
3	2,11

[*] Eine Mischung von 7-Aminoheptansäureäthylester und Wasser (Molverhältnis 1:9) wurde 3 Stunden bei 100 °C unter Rückfluß erhitzt. Wasser und Äthanol wurden zwischen 100 und 105 °C abdestilliert.

[**] Stickstoff wurde durch die Schmelze geleitet.

Die experimentellen Daten reichen nicht aus, um einen Mechanismus für die Polykondensation zu formulieren. Sie weisen aber auf eine durch H⁺-Ionen katalysierte Umsetzung hin, wobei die H⁺-Ionen wahrscheinlich von den -COOH-Gruppen des beim Erhitzen mit Wasser entstandenen Produktes geliefert werden.

Etwa 1,5 % des hochmolekularen Nylon 7 lassen sich mit Wasser und Methanol extrahieren. Das extrahierte Material scheint ein cyclisches Oligomer zu sein. Sein Infrarot-Spektrum ist im wesentlichen identisch mit dem des hochmolekularen Nylon 7. Es ist in verdünntem Alkali unlöslich.

Fasereigenschaften des Nylon 7

Nylon 7 ist ein halbkristallines, weißes Polyamid. Es muß ein Molekulargewicht zwischen 15000 und 30000 haben, um als Faser oder Film Verwendung finden zu können. Das Polyheptansäureamid ist in inerter Atmosphäre oberhalb seines Schmelzpunktes (225 °C) bis

Tabelle 5. Physikalische Eigenschaften von Polymeren [-NH-(CH₂)_n-CO-]_x der ω -Aminosäuren

Polyamid	n	Fp [°C]	Feuchtigkeits- aufnahme [*] [%]	Dichte [**] [g/cm ³]	Erweichungs- temperatur [°C]
Nylon 6	5	214	4,7	1,14	208
Nylon 7	6	225	2,6	1,10	220
Nylon 8	7	185	1,8	1,08	181
Nylon 9	8	194	1,45	1,06	190
Nylon 10	9	177	1,25	1,04	172
Nylon 11	10	182	1,2	1,04	173

[*] Bei 20 °C und 65 % relativer Feuchtigkeit.

[**] Gemessen an hochkristallinen Polymeren.

zu ungefähr 300 °C thermostabil. Im geschmolzenen Zustand kann es ohne Zersetzung mindestens 24 Stunden bei 250 °C aufbewahrt werden. Seine Stabilität gegen Basen und Säuren sowie gegen organische Lösungs- und Oxydationsmittel gleicht der von Nylon 6.6. Mit dem Torsionspendel wurden neben dem Schmelzpunkt drei weitere Umwandlungstemperaturen (-130 °C, 70 °C und 50 °C) gefunden. Einige Eigenschaften des Nylon 7 werden in Tabelle 5 mit denen anderer Polyamide von ω -Aminosäuren verglichen.

Feuchtigkeitsaufnahme und Dichte werden im wesentlichen durch die Gesamtzahl der -CH₂-Gruppen im Monomeren beeinflußt. Die Schmelzpunkte hingegen sind durch den Grad der Wasserstoffbrücken-Bildung zwischen den parallel und antiparallel ausgerichteten Kettenmolekülen bestimmt [11].

Nylon 7 wurde zwischen 280 und 290 °C in endlose Multifäden schmelzversponnen, die auf etwa 400 % verstrekt wurden. Auf Grund des niedrigen Gehalts von extrahierbaren Stoffen (1,5 %) war keine Extraktion des Polymeren vor dem Spinnen oder der Fäden erforderlich. Die textilen Eigenschaften eines Nylon-7-Garns (250/30) werden in den Tabellen 6 und 7 mit denen eines in den USA produzierten Reifencords aus Nylon 6 (840/140) und eines hochfesten Nylon 6,6 (210/34) verglichen.

Tabelle 6. Textile Eigenschaften der Nylons 7, 6 und 6,6

	Nylon 7 (250/30)	Nylon 6 (840/140)	Nylon 6,6 (210/34)
Reißfestigkeit [g/den]	7,4–7,8	7,3–7,8	7,5–8,0
Reißdehnung [%]	14,0–16,0	24,0	18,0
Elastizitätsmodul bei 1 % Dehnung [g/den]	42–45	38	50
Schrumpfung [%]			
in Wasser bei 100 °C	8,0–10,0	12,0	10,0
in Luft bei 150 °C	8,5–11,0	11,0	8,0
in Luft bei 200 °C	11,0–13,0	15,0	11,0
Reißfestigk. = 0,1 g/den bei [°C]	221	208	245
Reißfestigk. = 1,0 g/den bei [°C]	220	207	243

Tabelle 7. Abhängigkeit von Reißfestigkeit und Elastizitätsmodul von der Temperatur

Temp. [°C]	Reißfestigkeit [g/den]			Elastizitätsmodul [g/den]		
	Nylon 7	Nylon 6	Nylon 6,6	Nylon 7	Nylon 6	Nylon 6,6
25	7,7	7,8	8,0	42	38	50
60	6,3	6,8	7,1	27	24	36
100	5,5	5,8	6,1	15	11	20
140	4,6	4,9	5,2	11	7,2	13
180	3,6	3,8	4,0	8,5	4,2	9,7
200	3,2	2,3	3,5	7,0	2,7	8,8
220	0,7	—	2,9	3,6	—	7,2

Tabelle 7 zeigt, daß die Reißfestigkeiten der drei Nylons bis 180 °C mit zunehmender Temperatur etwa im gleichen Verhältnis abnehmen. Oberhalb 180 °C nimmt die Festigkeit von Nylon 6 bedeutend schneller ab. Der Elastizitätsmodul des Nylon 6 verringert sich mit zunehmender Temperatur schneller als die der beiden Nylons, die etwa parallele Elastizitätsmodul-Temperatur-Kurven haben. Die Elastizitätsmoduli der drei Nylons ergaben bei allen Temperaturen zwischen 20 °C und den Schmelzpunkten die Sequenz Nylon 6,6 > Nylon 7 > Nylon 6.

[11] R. Hill u. E. Walker, J. Polymer Sci. 3, 609 (1948).

Unter normalen Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Nylons 7, 6 und 6.6 relativ gering. Nylon 7 zeigt nach 15 min Tempern in kochendem Wasser ein bedeutend besseres Dehnungserholungsvermögen als die anderen Nylons. Auch sind die Naßfestigkeit und der Elastizitätsmodul von Nylon 7 nach dieser Behandlung größer. So wurde vor dem Tempern in kochendem Wasser (man kann diese Behandlung mit einem kurzen Färbeprözeß vergleichen) für die Nylons 7, 6 und 6.6 ein Erholungsvermögen (bei 2 % Dehnung) von 89, 85 und 87 % gemessen. Nach dem Tempern waren die Werte 79, 65 und 62 % (Tabelle 8). Die Unterschiede im Erholungsvermögen vor dem Tempern werden auf Unterschiede im Orientierungsgrad der Fasern zurückgeführt.

Tabelle 8. Dehnungserholungsvermögen der Nylons 7, 6 und 6.6 bei 25 °C und 65 % rel. Feuchtigkeit

	Vor d. Tempern bei einer Dehng. von 1% 2% 5% 10%				Nach d. Tempern [*] bei einer Dehng. von 1% 2% 5% 10%			
% Arbeitserholungsvermögen [**] (work recovery)								
Nylon 7	79	62	45	51	66	46	38	40
Nylon 6 [+]	67	59	55	45	35	31	30	39
Nylon 6.6 [++]	71	52	48	55	45	28	31	39
% Dehnungserholungsvermögen [**] (tensile recovery)								
Nylon 7	93	89	83	77	86	79	77	67
Nylon 6	84	85	92	87	61	65	66	69
Nylon 6.6	86	87	86	84	72	62	68	70
% Bleibende Dehnung [**] (permanent set)								
Nylon 7	3	2	5	12	2	4	7	14
Nylon 6	2	3	2	2	0	6	11	14
Nylon 6.6	2	2	3	5	5	8	12	17
% Spannungsabfall [**] (stress decay)								
Nylon 7	13	19	17	12	19	27	20	16
Nylon 6	19	20	15	17	34	35	26	19
Nylon 6.6	17	23	17	10	31	34	22	17

[*] Die Fasern wurden 15 Minuten in kochendem Wasser „getempert“. [**] Gemessen nach L. F. Best u. R. M. Hoffman, Textile Res. J. 20, 441 (1950).

[+] Nylon 6 100/32.

[++) Nylon 6.6 840/140.

Die Änderungen im Arbeits- und Dehnungserholungsvermögen, die bei den drei Nylons durch das Tempern hervorgerufen werden, sind in Tabelle 9 gezeigt. Die besseren Daten für Nylon 7 sind wahrscheinlich auf den stärker hydrophoben Charakter dieser Faser zurückzuführen. Diese Messungen besagen, daß Gewebe aus Nylon 7 ein besseres Knittererholungsvermögen haben als Gewebe anderer Nylons, wenn sie naß getempert worden sind.

Tabelle 9. Verlust an Arbeits- und Dehnungserholungsvermögen der Nylons 7, 6.6 und 6 bei 15 Minuten „Tempern“ in kochendem Wasser

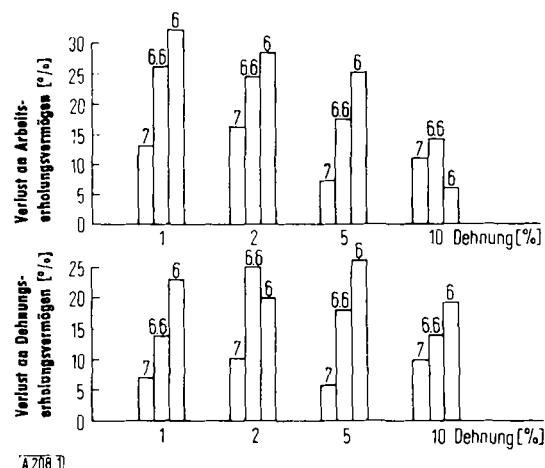


Tabelle 10 zeigt die höhere Naßreißfestigkeit und den größeren Naßelastizitätsmodul von Nylon 7.

Tabelle 10. Naßreißfestigkeit und Naßelastizitätsmodul der Nylons 7, 6 und 6.6 nach 15 Minuten Tempern in kochendem Wasser

	Reißfestigkeit der nassen Faser [*] [% des Ausgangswertes der trockenen Faser]	Elastizitätsmodul der nassen Faser [*] [% des Ausgangswertes der trockenen Faser]
Nylon 7	92	62
Nylon 6.6	85	31
Nylon 6	81	27

[*] Gemessen bei 25 °C in Wasser.

Die Abhängigkeit der Naßelastizitätsmoduli der Nylons 7, 6 und 6.6 von der Temperatur zeigt Tabelle 11.

Tabelle 11. Naßelastizitätsmodul der Nylons 7, 6 und 6.6 in Abhängigkeit von der Temperatur

	Nylon 7	Nylon 6	Nylon 6.6
Elastizitätsmodul [g/den] bei 25 °C	41	38	47
Elastizitätsmodul [g/den] in Wasser bei 1 °C	38	23	—
10 °C	31	16	16
20 °C	26	13	14
30 °C	21	11	13
40 °C	16	9,8	11
50 °C	14	8,9	9,8
60 °C	12,5	7,8	9,2
70 °C	11	7,2	8,4
80 °C	10,5	6,6	7,6
90 °C	9,7	5,9	7,0
97 °C	8,9	5,4	6,9

Interessant ist hier, daß Nylon 7 einen höheren Naßelastizitätsmodul bei Temperaturen hat, die beim normalen Waschprozeß besonders wichtig sind (40–60 °C). Dies läßt darauf schließen, daß Nylon 7 bessere „wash-and-wear“-Eigenschaften zeigen sollte als die Nylons 6 und 6.6.

Eingegangen am 6. und 27. März 1962 [A 208]