



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 267

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C,08 G 69/18

(21) FV 4266 - 87.P  
(22) Přihlášeno 10 06 87

(40) Zveřejněno 14 08 89  
(45) Vydáno 31 07 90

(75)

Autor vynálezu

STEHLÍČEK JAROSLAV ing. CSc.,

ŠEBENDA JAN ing. DrSc., PRAHA

(54)

Modifikované polyamidy a způsob jejich  
přípravy

(57) Modifikovaný polyamid, jenž sestává z 65 až 97 % hmot. řetězců poly- $\epsilon$ -kaprolaktamu, které jsou popřípadě rozvětvené až zesíťené a z 3 až 35 % hmot. řetězců polybutadienu o molekulové hmotnosti 300 až 10000 obsahujících méně než 40 % hmot. akrylonitrilových jednotek, které jsou popřípadě rozvětvené až zesíťené, přičemž nejméně 3 % polybutadienových řetězců je vázáno alespon jedním koncem s řetězcí poly- $\epsilon$ -kaprolaktamu prostřednictvím amidové, esterové, urethanové, nebo močovinové skupiny a nejméně 1 % případně přítomných nitrilových skupin je vzájemně vázáno fyzikálními interakcemi za tvorby pronikající se prostorové struktury. Způsob přípravy modifikovaného polyamidu spočívá v polymerizaci  $\epsilon$ -kaprolaktamu v přítomnosti 3 až 35 % hmot., vztaženo na konečný produkt, polybutadienu o střední molekulové hmotnosti 300 až 10000 obsahujícího méně než 40 % hmot. akrylonitrilových jednotek a koncové hydroxylové nebo primární či sekundární aminové skupiny, 0,1 až 8 mol. %, vztaženo na  $\epsilon$ -kaprolaktam, bifunkčního nebo vícefunkčního aktivátoru aniontové polymerizace laktamů, například N-acyllaktamu odvozeného od dikarboxylové nebo polykarboxylové kyseliny, diisokyanátu nebo polyisokyanátu, nebo od nich odvozených N-ureidolaktamů, nebo jejich směsí a 0,1 až 6 mol. %, vztaženo na  $\epsilon$ -karbolaktam, bázičského katalyzátoru při počáteční polymerizační teplotě směsi

130 až 200 °C. Z výsledného modifikovaného polyamidu nelze extrahovat modifikující složky, modifikující složka je vždy rozptýlena v amorfní fázi polymeru a separuje se v pevném polymeru v jemné formě, což bylo potvrzeno studiem morfolgie elektronovou mikroskopií, a modifikovaný polyamid má zvýšenou rázovou houževnatost v suchém stavu.

Vynález se týká přípravy polyamidů modifikovaných kaučuky aniontovou polymerizací laktamů.

Průmyslově vyráběné konstrukční plasty na bázi polyamidů jsou semikrystalické polymery, které vynikají vysokou pevností v tahu a tlaku, odolností vůči organickým rozpouštědlům a vůči otěru. Pro některé aplikace je však na závalu jejich relativní křehkost, zejména v suchém stavu a při nízkých teplotách. Nevýhodou je i rozměrová nestálost polyamidu 6 způsobená sorpcí vody z ovzduší. Proto byla vyvinuta řada modifikovaných typů polyamidů, které obsahují modifikující polymerní složku chemicky nebo fyzikálně vázanou k polyamidovým řetězcům, např. ve formě roubovaného kopolymeru, blokového kopolymeru, nebo vzájemně se pronikajících sítí. Modifikující polymerní složkou jsou nejčastěji polyolefiny, kopolymery olefinů, alifatické polyethery, polybutadien, polyisopren, elastomerní kopolymery dienu a polysiloxany.

Výsledný materiál obsahuje v pevném stavu vedle krystalické a amorfni fáze polyamidu ještě další, většinou amorfni, fázi modifikujícího polymeru.

Modifikace se často provádí mísením taveniny polyamidu s modifikující složkou, která obsahuje reaktivní skupiny, např. polyamidu 6 s kopolymerem ethylenu s propylenem roubovaného maleinanhydridem, v mísicím a vytlačovacím stroji. K rozptýlení modifikující složky v polyamidové matici je zapotřebí vynaložit hodně energie, i když je dispergace usnadňována reakcí probíhající mezi oběma polymery.

Proto jsou výhodnější postupy, při nichž se modifikující polymer rozpouští nebo snadněji disperguje v kapalném monomeru, t.j. v tavenině laktamu, a monomer se polymerizuje za iniciace reaktivními skupinami obsaženými v modifikační složce. Jsou-li to skupiny koncové, vzniká blokový lineární kopolymer, jsou-li iniciační skupiny připojeny podél řetězce, vzniká rozvětvený roubovaný kopolymer.

Využitím aniontové aktivované polymerizace laktamů je možno celou syntézu modifikovaného polyamidu uskutečnit během relativně krátké doby a při teplotě pod teplotou tání připraveného materiálu. Je znám postup přípravy blokového kopolymeru sestávajícího ze segmentů polykaprolaktamu a polyetheru, zejména poly(oxyethylenu), poly(oxypropyleny), nebo kopolymerů oxiranu a methyloxiranu, který se uskutečňuje v zařízení pro tváření reaktivním vstřikováním (reaction injection moulding - RIM). Hotové výrobky vznikají z  $\epsilon$ -kaprolaktamu, polyetheru nesoucího koncové acyllaktamové skupiny a základního katalyzátoru v pracovním taktu trvajícím několik minut, jenž zahrnuje mísení roztoku polyetheru v  $\epsilon$ -kaprolaktamu s roztokem základního katalyzátoru v  $\epsilon$ -kaprolaktamu, vstříknutí do vyhřívání formy, polymerizaci, krystalizaci a vyjmutí tvarovaného výrobku z formy. Postup vyvinula firma Monsanto a je chráněn řadou patentů, např. USA patenty č. 3 017 391, 3 017 392, 3 018 273, 3 028 369, 3 086 962, 3 136 738 a 3 320 335. Nevýhodou postupu je, že polyether nesoucí koncové hydroxylové skupiny (polyetherdiol) musí být opatřen acyllaktamovými funkčními skupinami, které iniciují růst polyamidových řetězců. Tato funkcionalizace se provádí parciální alkoholózou dvojfunkčních imidů, např. tereftaloylbiskaprolaktamu, isoftaloylbiskaprolaktamu, nebo adipoylbiskaprolaktamu, v tavenině  $\epsilon$ -kaprolaktamu a probíhá pomalu, pokud není katalyzována např. bázemi. Přítomnost základního katalyzátoru způsobuje polymerizaci  $\epsilon$ -kaprolaktamu, jež probíhá i při teplotě pod 100 °C v zásobním roztoku polyetheru za vzniku nedefinovaného množství oligomerů a s poklesem polymerační aktivity. Proto byly učiněny pokusy o funkcionalizaci diisokyanáty nebo jejich deriváty (např. DSM - Stamicarbon v USA patentech č. 3 704 280, 3 770 689 a 3 793 399). Funkcionalizace v tavenině  $\epsilon$ -kaprolaktamu probíhá opět pomalu a je jí nutno provádět v přítomnosti katalyzátorů pro přípravu polyurethanů. Funkcionalizace prováděná "in situ", t.j. během mísení složek pro kopolymerizaci laktamu a polyetheru, vede k nedostatečnému vestavění modifikující složky, jež může být extrahována z výrobku vhodným rozpouštědlem (J.L.M. Van der Loos, A.A. van Geen; ASC Symposia Ser. 270, RIM, 181-91 (1985)).

Tytéž nevýhody mají i jiné modifikující složky, např. polydienové nebo polyolefinové elastomery nesoucí hydroxylové, aminové nebo karboxylové skupiny. Pro úplné vestavění do polyamidu je nutná kvantitativní reakce funkčních skupin za vzniku N-acyllaktamových nebo N-karbamoyllaktamových růstových center (J. Stehlíček, J. Šebenda; Eur. Polym. J. 18, 535-540 (1982)).

Bylo prokázáno, že výsledná struktura blokových kopolymerů není polyamid - polyether (nebo jiný modifikující polymer) - polyamid, ale multibloková (polyamid - polyether)<sub>n</sub> (J. E. Kurz; Polym. Process Eng. 3, 7-24 (1985), přičemž může být větvená až zesíťovaná (J. Stehlíček, J. Šebenda; Eur. Polym. J. 13, 955-960 (1977)). Regulace této struktury je u polymerních dvou- a vícefunkčních iniciátorů obtížná a závisí na úplnosti funkcionalizace.

Jiný způsob modifikace polykaprolaktamu založený na aniontové aktivované polymerizaci a vhodný pro RIM spočívá na tvorbě vzájemně se pronikajících sítí polykaprolaktamu a butadien-akrylonitrilového elastomeru bez funkčních skupin ve smyslu přípravy blokovaných a roubovaných kopolymerů (C. Chiappori, G. Dondero, S. Russo, A. Turtorro; Abstrakt přednášky na mezinár. symposiu "New Polymeric Materials: Reactive Processing and Physical Properties, Neapol 9. - 3. 6. 1986). Za podmínek aniontové polymerizace  $\epsilon$ -kaprolaktamu dochází k zesíťování elastomeru reakcí nitrilových skupin, přičemž nebyly nalezeny vazby mezi vzniklou sítí a polyamidem. Při použití dvou- a vícefunkčních aktivátorů (iniciátorů) polymerizace laktamu vzniká i třírozměrná struktura polyamidu. Podle podmínek reakce tedy vzniknou pronikající sítě (IPN - interpenetrating networks), nebo polopronikající sítě (SIPN - semiinterpenetrating networks). Nevýhodou uvedeného způsobu je nutnost intenzivní dispergace elastomeru v prvních fázích polymerizace, bez něhož nelze dosáhnout mikroseparace fází a zlepšenou rázovou houževnatost výrobku.

Nyní bylo nalezeno, že nevýhody výše uvedených postupů lze odstranit při přípravě modifikovaného polyamidu podle předloženého vynálezu.

Předmětem vynálezu je modifikovaný polyamid se zvýšenou rázovou houževnatostí, jenž sestává z 65-97 hmot. % řetězců poly- $\epsilon$ -kaprolaktamu, které jsou popřípadě větvené až zesíťované, a z 3-35 hmot. % řetězců polybutadienu o molekulové hmotnosti 300 až 10000 obsahujících méně než 40 hmot. % akrylonitrilových jednotek, které jsou popřípadě rozvětvené až zesíťované, přičemž nejméně 3 % polybutadienových řetězců je vázáno alespoň jedním koncem s řetězcí poly- $\zeta$ -kaprolaktamu prostřednictvím amidové, esterové, urethanové, nebo močovinnové skupiny a nejméně 1 % případně přítomných nitrilových skupin je vázáno vzájemně fyzikálními interakcemi za tvorby pronikající se prostorové struktury.

Předmětem vynálezu je také způsob přípravy modifikovaného polyamidu, jenž spočívá v polymerizaci  $\epsilon$ -kaprolaktamu v přítomnosti 3 až 35 hmot. %, vztaženo na konečný produkt, polybutadienu o střední molekulové hmotnosti 300 až 10000 obsahujícího méně než 40 hmot. % akrylonitrilových jednotek a koncové hydroxylové nebo primární či sekundární aminové skupiny, 0,1 - 8 mol. % vztaženo na  $\epsilon$ -kaprolaktam, bifunkčního nebo vícefunkčního aktivátoru aniontové polymerizace laktamů, například N-acyllaktamu odvozeného od dikarboxylové nebo polykarboxylové kyseliny, diisokyanátu nebo polyisokyanátu, nebo od nich odvozených N-ureidolaktamů, nebo jejich směsí a 0,1 - 6 mol. %, vztaženo na  $\epsilon$ -kaprolaktam, báze katalyzátoru při počáteční polymerizační teplotě směsi 130 až 200 °C. Polymerizační směs se připraví výhodně podle vynálezu smísením roztoku A výše uvedeného nízkomolekulárního polybutadienu obsahujícího méně než 40 hmot. % akrylonitrilových jednotek a bifunkčního nebo vícefunkčního aktivátoru aniontové polymerizace laktamů v  $\epsilon$ -kaprolaktamu a roztoku B báze katalyzátoru v  $\epsilon$ -kaprolaktamu bezprostředně před plněním do polymerizační formy.

Vlastnosti výsledného modifikovaného polyamidu, zejména polymerizační stupeň charakterizovaný viskozitou roztoku v m-kresolu, stupeň větvení makromolekul a případně zesíťování, jinými slovy množství chemických vazeb mezi polyamidovými a elastomerními segmenty v poměru k fyzikálním interakcím vytvořených pronikajících se prostorových struk-

tur, lze regulovat způsobem přípravy roztoku A podle vynálezu při němž se mohou koncové skupiny polybutadienu nechat reagovat s bifunkčním aktivátorem aniontové polymerizace v roztoku v  $\epsilon$ -kapolaktamu nebo v jiném rozpouštědle při teplotě 40 až 150 °C po dobu potřebnou k tomu, aby reakce obou složek proběhla z více než pěti procent. Tato reakce může být katalyzována bázičným katalyzátorem v množství až 5 mol. % vztaheno na reagující skupiny.

Jako bifunkčních a vícefunkčních aktivátorů aniontové polymerizace je možno použít podle vynálezu derivátů dikarboxylových a polykarboxylových kyselin, například isoftaloylbiskaprolaktamu, tereftaloylbiskaprolaktamu nebo trimesinoyltriskaprolaktamu, nebo diisokyanátů či polyisokyanátů a jejich derivátů, například hexamethyldiisokyanátů, hexamethylenbisureidokaprolaktamu, 2,4(6)-toluendiisokyanátů, 2,4(6)-toluenbisureidokaprolaktamu, 4,4'-difenylmethandiisokyanátů, 4,4'-difenylmethanbisureidokaprolaktamu, trifenylmethantriisokyanátů nebo jejich směsí.

Jako bázičného katalyzátoru aniontové polymerizace  $\epsilon$ -kapolaktamu se s výhodou použije podle vynálezu sodná, draselná, nebo horečnatá sůl  $\epsilon$ -kapolaktamu, terc. butoxid draselný nebo sodný, alkylmagnesiumbromid, di-(2-methoxoethoxy)dihydrohlinitan sodný (Synhydrid R), nebo di-(2-methoxoethoxy)di- $\epsilon$ -kapolaktamátohlinitan sodný (Synlaktamát R).

Způsob přípravy modifikovaného polyamidu podle vynálezu je zvlášť vhodný pro provádění polymerizace v tlakových nebo beztlakových formách, jež mohou být součástí zařízení pro tváření reaktivním vstřikováním.

Polymerizační směs může obsahovat kromě složek roztoků A a B též další aditiva běžně používaná při aktivované aniontové polymerizaci laktamů, například separační činidla, nukleátory krystalizace, pigmenty, barviva, lubrikátory, antioxidanty a světelné stabilizátory, retardéry hoření a vláknitá nebo partikulární plniva.

Hlavní předností modifikovaného polyamidu a způsobu jeho přípravy podle vynálezu proti dříve popsaným způsobům je, že stabilní molekulární dispergování elastomerní modifikující složky a její vázání chemickými vazbami a fyzikálními interakcemi k polyamidovým řetězcům se dosahuje nezávisle na stupni funkcionalizace koncových skupin kaučuku před polymerizací a bez pokračující dispergace v prvním stupni rychlé polymerizace. Tato skutečnost se projevuje v tom, že z výsledného modifikovaného polyamidu nelze extrahovat modifikující složky, že modifikující složka je vždy rozptýlena v amorfní fázi polymeru a separuje se v pevném polymeru v jemné formě, což bylo potvrzeno studiem morfologie elektronovou mikroskopií, a že modifikovaný polyamid má zvýšenou rázovou houževnatost v suchém stavu. Další předností způsobu podle vynálezu je, že vhodně provedenou reakcí koncových skupin modifikujícího elastomeru lze ovlivňovat další vlastnosti polymeru, především střední molekulovou hmotnost a strukturu makromolekul (větvení a zesíťování).

Vynález je dále objasněn v příkladech provedení, které však nevyčerpávají celý rozsah uvedený v předmětu vynálezu.

#### Příklad 1

Butadien-akrylonitrilový kopolymer obsahující sekundární aminové skupiny na obou koncích řetězce (Hycar ATBN1300X16, výrobek fy. BF Goodrich Company), obsah akrylonitrilu 16 hmotn. %, obsah amino skupin  $0,976 \cdot 10^{-3}$  mol/g, průměrná molekulová hmotnost 2048, byl v množství 1,13 g zahříván s 0,393 g isoftaloylbiskaprolaktamu v tetrahydrofuranu na 80 °C v zatavené ampuli po 144 hodin. Plynovou chromatografií byl po reakci nalezen ve směsi  $\epsilon$ -kapolaktam v množství odpovídajícím 100% funkcionalizaci kopolymeru - aminolytickému odštěpení  $\epsilon$ -kapolaktamu dle rovnice :



## Příklad 5

Příprava roztoků A a B a polymerizace byly provedeny stejně jako v příkladě 3 s tím rozdílem, že místo 0,00186 mol sodné soli  $\epsilon$ -kaprolaktamu bylo použito 0,0016 mol di-(2-methoxoethoxy)di- $\epsilon$ -kaprolaktamátohlinitanu sodného (Synlaktamátu). Výsledný kopolymer byl nerozpustný v m-kresolu a obsahy podílů extrahovatelných horkou vodou a toluenem byly stejné jako v příkladě 3.

## Příklad 6

Roztok A byl připraven homogenizací 2,185 g kapalného polybutadienu obsahujícího 10 % hmot. akrylonitrilových jednotek a  $0,833 \cdot 10^{-3}$  mol/g sekundárních amino skupin (Hycar ATBN1300X21, průměrná molekulová hmotnost 2400), 0,718 g hexymethylenbisureidokaprolaktamu a 4,370 g  $\epsilon$ -kaprolaktamu. Směs byla polymerizována při 140 °C ve skleněné ampuli. Polymerizace byla ukončena během 2 minut, krystalizace během 7 minut. Výsledný houževnatý polymer obsahoval 18,2 % hmot. elastomerních řetězců, 3,2 % hmot. podílu extrahovatelného horkou vodou a 2,4 % hmot. podílu rozpustného ve vroucím toluenu a měl redukovanou viskozitu (0,4 g polymeru ve 100 cm<sup>3</sup> roztoku v m-kresolu, 25 °C) 0,864 dl.g<sup>-1</sup>.

## Příklad 7

Roztok A byl připraven z 2,952 g kapalného butadien-akrylonitrilového kopolymeru použitého v příkladě 1, 1,154 g 2,4(6)-toluenbisureidokaprolaktamu a 15,000 g  $\epsilon$ -kaprolaktamu homogenizací při 150 °C během 90 sekund. Po ochlazení na 85 °C byl při této teplotě smísen s roztokem B obsahujícím 0,00229 mol draselné soli  $\epsilon$ -kaprolaktamu, 10,916 g  $\epsilon$ -kaprolaktamu a 30 mg suchých vodivostních sazí (Pl250) a směs byla okamžitě přetlačena do kovové formy na zkušební tělísku vyhřáté na 150 °C. Po 10 min byla forma ochlazena a černé odlitky byly vyjmuty. Modifikovaný polyamid obsahoval 9,9 % hmot. elastomerní složky, 6,3 % hmot. podílu extrahovatelného horkou vodou a 6,3 % hmot. látek rozpustných ve vroucím toluenu; v m-kresolu byl produkt nerozpustný, pouze botnal. Suché zkušební tělísko přestálo bez přelomení test na vrubovou houževnatost dle Izoda.

## Příklad 8

Polybutadien obsahující 17 % hmot. akrylonitrilových jednotek a  $0,463 \cdot 10^{-3}$  mol/g koncových hydroxylových skupin (Hycar HTBN1300X17; průměrná molekulová hmotnost 4316) byl homogenizován s 0,358 g hexamethylenbisureidokaprolaktamem a 5,000 g  $\epsilon$ -kaprolaktamu při 85 °C po dobu 20 min na roztok A. Roztok B byl připraven rozpuštěním reakčního produktu 0,00196 mol butylmagnesiumbromidu s 0,00206 mol  $\epsilon$ -kaprolaktamu v 6,101 g  $\epsilon$ -kaprolaktamu, smíchán při 85 °C s roztokem A během 30 sekund. Směs byla zpolymerizována ve skleněné ampuli při 150 °C během 5 min na houževnatý polyamid obsahující 14,2 hmotn. % kaučukové složky, 5,4 hmotn. % podílu extrahovatelného horkou vodou a 4,0 hmotn. % látek rozpustných ve vroucím toluenu; v m-kresolu byl produkt nerozpustný, pouze botnal.

## Příklad 9

Příprava roztoků A a B a polymerizace byly provedeny stejně jako v příkladě 8 s tím rozdílem, že místo 0,358 g hexamethylenbisureidokaprolaktamu bylo použito 0,432 g 4,4'-difenylmethanbisureidokaprolaktamu a roztok A byl homogenizován 2 minuty při 120 °C. Výsledný polyamid obsahoval 14,0 hmotn. % elastomerního modifikátoru, byl nerozpustný v m-kresolu a obsahoval 4,6 hmotn. % podílu extrahovatelného horkou vodou a 4,2 hmotn. % látek rozpustných ve vroucím toluenu.

## Příklad 10

Roztok A byl připraven z 1,833 g kapalného polybutadienu použitého v příkladě 8, 0,303 g isoftaloylbiskaprolaktamu, 4,500 g  $\xi$ -kaprolaktamu a 15 mol butylmagnesiumbromidu zahříváním na 100 °C za míchání po 30 minut. Po ochlazení na 85 °C byl roztok A smíchán s roztokem B obsahujícím 0,00085 mol hořečnaté soli  $\xi$ -kaprolaktamu v 2,883 g  $\xi$ -kaprolaktamu a směs byla polymerizována při 140 °C. Polymerizace byla ukončena během 50 sekund, krystalizace během 270 sekund. Získaný houževnatý polyamid obsahoval 19,2 hmotn. % kaučukového modifikátoru, 4,7 hmotn. % látek extrahovatelných horkou vodou a 4,6 hmotn. % látek rozpustných ve vřoucí toluenu a má redukovanou viskozitu 2,77 dl.g<sup>-1</sup> (m-kresol, 0,4 g/dl, 25 °C).

## Příklad 11

Roztok A byl připraven při 85 °C z 1,579 g polybutadienu obsahujícího 0,74.10<sup>-3</sup> mol/g koncových OH skupin (průměrná molekulová hmotnost 2700) a 4,500 g  $\xi$ -kaprolaktamu v němž bylo předtím rozpuštěno 0,197 g hexamethylen-diisokyanátu. Roztok A byl smíchán při 85 °C s roztokem B připraveným přidáním 0,582.10<sup>-3</sup> mol butylmagnesiumbromidu do 4,419 g  $\xi$ -kaprolaktamu. Směs byla ihned přetlačena do kovové formy vyhřívání na 140 °C. Polymerizace byla ukončena po 7 minutách a poskytla bílý houževnatý polyamid obsahující 14,7 hmotn. % kaučukových řetězců, 3,0 hmotn. % podílu extrahovatelného horkou vodou a 7,4 hmotn. % látek rozpustných ve vřoucí toluenu, jenž měl redukovanou viskozitu 7,70 dl.g<sup>-1</sup> (m-kresol; 0,4 g/dl; 25 °C).

## Příklad 12

Příprava roztoků A a B a polymerizace byly provedeny stejně jako v příkladě 3 s tím rozdílem, že místo 1,324 g tereftaloylbiskaprolaktamu byla použita směs 1,059 g isoftaloylbiskaprolaktamu a 0,245 g trimesinoyltriskaprolaktamu. Výsledný kopolymer byl nerozpustný v m-kresolu a obsahoval 6,8 hmotn. % podílu extrahovaného vřoucí vodou a 6,7 hmotn. % látek rozpustných v toluenu za varu.

## Příklad 13

Příprava roztoků A a B a polymerizace byly provedeny stejně jako v příkladě 8 s tím rozdílem, že místo 0,358 g hexamethylenbisureidikaprolaktamu bylo použito 0,25 g technického trifenylmethantriisokyanátu obsahujícího 7,5.10<sup>-3</sup> mol NCO/g. Výsledný houževnatý polymer byl nerozpustný v m-kresolu.

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Modifikovaný polyamid se zvýšenou rázovou houževnatostí sestávající z 65-97 % hmot. řetězců poly- $\xi$ -kaprolaktamu, které jsou popřípadě rozvětvené až zesítěné, a z 3 až 35 % hmot. řetězců polybutadienu o molekulové hmotnosti 300 až 10000 obsahujících méně než 40 % hmot. akrylonitrilových jednotek, které jsou popřípadě rozvětvené až zesítěné, přičemž nejméně 3 % polybutadienových řetězců je vázáno alespoň jedním koncem s řetězci poly- $\xi$ -kaprolaktamu prostřednictvím amidové, esterové, urethanové, nebo močovinové skupiny a nejméně 1 % případně přítomných nitrilových skupin je vázáno vzájemně fyzikálními interakcemi za tvorby pronikající se prostorové struktury.
2. Způsob přípravy modifikovaného polyamidu podle bodu 1 vyznačený tím, že se  $\xi$ -kaprolaktam polymerizuje v přítomnosti 3 až 35 % hmot., vztaženo na konečný produkt, polybutadienu o molekulové hmotnosti 300 až 10000 obsahujícího méně než 40 % hmot. akrylonitrilových jednotek a koncové hydroxylové nebo primární či sekundární aminové skupiny, dále 0,1 až 8 mol %, vztaženo na  $\xi$ -kaprolaktam, bifunkčního nebo vícefunkčního aktivátoru aniontové polymerizace laktamů, například N-acyllaktamu, odvozeného od dikarboxylové nebo polykarboxylové kyseliny, diisokyanátu či polyisokyanátu, nebo od nich odvozených N-ureidolaktamů, nebo jejich směsí a 0,1 až 6 mol %, vztaženo na  $\xi$ -kaprolaktam, bázičského katalyzátoru při počáteční teplotě polymerizační směsi 130 až 200 °C.
3. Způsob přípravy modifikovaného polyamidu podle bodu 2 vyznačený tím, že se polymerizační směs připraví smícháním roztoku A obsahujícího polybutadien a aktivátor aniontové polymerizace laktamů v  $\xi$ -kaprolaktamu a roztoku B obsahujícího bázičský katalyzátor v  $\xi$ -kaprolaktamu bezprostředně před naplněním do polymerizační formy.
4. Způsob přípravy modifikovaného polyamidu podle bodu 2 vyznačený tím, že roztok A obsahující polybutadien a aktivátor aniontové polymerizace v  $\xi$ -kaprolaktamu nebo jiném rozpouštědle se ponechá reagovat při teplotě 40 až 150 °C po dobu potřebnou k tomu, aby reakce obou složek proběhla z více než pěti procent případně v přítomnosti bázičského katalyzátoru v množství do 5 mol. % vztaženo na reagující koncové skupiny polybutadienu.
5. Způsob přípravy modifikovaného polyamidu podle bodů 2 až 4 vyznačený tím, že se jako bifunkční nebo vícefunkční aktivátor aniontové polymerizace použije isoftaloylbiskaprolaktam, tereftaloylbiskaprolaktam, trimesinoyltriskaprolaktam, hexamethylen-diisokyanát, hexamethylenbisureidokaprolaktam, 2,4(6)-toluendiisokyanát, 2,4(6)-toluenbiskarbonylkaprolaktam, 4,4'-difenylmethanbisureidokaprolaktam, 4,4'-difenylmethandiisokyanát, trifenylmethantriisokyanát, nebo jejich směsi.
6. Způsob přípravy modifikovaného polyamidu podle bodů 2 až 4 vyznačený tím, že se jako bázičského katalyzátoru aniontové polymerizace použije sodná nebo draselná sůl  $\xi$ -kaprolaktamu, terc.butoxid sodný nebo draselný, horečnatá sůl  $\xi$ -kaprolaktamu, alkylmagnesiumbromid, di-(2-methoxoethoxy)dihydrohlinitan sodný, nebo di-(2-methoxoethoxy)-di- $\xi$ -kaprolaktamátohlinitan sodný.
7. Způsob přípravy modifikovaného polyamidu podle bodů 2 až 6 vyznačený tím, že se polymerizace provede ve vyhřívané formě, jež je případně součástí zařízení pro tvářební reaktivním vstřikováním.
8. Způsob přípravy modifikovaného polyamidu podle bodů 2 až 7 vyznačený tím, že se polymerizace provede v přítomnosti aditiv používaných při aktivované aniontové polymerizaci laktamů, například separačních činidel, nukleátorů krystalizace, pigmentů, barviv, lubrikátorů, antioxidantů a světelných stabilizátorů, retardérů hoření a vláknitých nebo partikulárních plniv.