

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 881 315**

51 Int. Cl.:

**C08G 69/04** (2006.01)

**C08G 69/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.06.2018 PCT/US2018/039653**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2019 WO19027593**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2018 E 18742884 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.04.2021 EP 3661995**

54 Título: **Un procedimiento para polimerizar oligómeros cíclicos de poliamidas**

30 Prioridad:

**01.08.2017 US 201762539735 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**29.11.2021**

73 Titular/es:

**ADVANSIX RESINS & CHEMICALS LLC (100.0%)  
300 Kimball Drive Suite 101  
Parsippany, New Jersey 07054, US**

72 Inventor/es:

**KHARE, NEERAJ;  
GERMAIN, DANA, A. y  
NELLIAPPAN, VEERA**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 881 315 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Un procedimiento para polimerizar oligómeros cíclicos de poliamidas

**Campo**

5 La presente divulgación se refiere a la producción de copolímeros de poliamida y, en particular, se refiere a un procedimiento para la producción de copolímeros de poliamida en el que oligómeros cíclicos del tipo formado típicamente como subproductos no deseados en la producción de polímeros de poliamida se usan como materia prima reactante en el procedimiento para fabricar polímeros de alto peso molecular.

**Antecedentes**

10 Las poliamidas (PA) son polímeros comercialmente importantes debido a sus excepcionales características físicas y se usan en aplicaciones tales como películas de envasado, fibras textiles y productos moldeados. Dos homopolímeros de poliamida principales, concretamente, poliamida 6 (PA 6) y poliamida 66 (PA 66), se producen mediante polimerización hidrolítica de apertura de anillo de caprolactama y mediante polimerización por condensación de hexametildiamina y ácido adípico, respectivamente.

15 Además, los copolímeros de poliamida 6/66 (PA 6/66) se han comercializado más recientemente y, de manera ventajosa, tienen una menor cristalinidad y una claridad de película mejorada en comparación con los homopolímeros PA 6 y PA 66.

20 Los análogos de oligómeros cíclicos de caprolactama, tales como dímeros cíclicos y análogos superiores (C3-C9), por ejemplo, son subproductos no deseados que se forman durante la producción de copolímeros de PA 6 y PA 6/66. Después de la polimerización de los monómeros, los oligómeros cíclicos se eliminan mediante un procedimiento de lixiviación, típicamente usando agua caliente, por ejemplo, ya que los oligómeros cíclicos son típicamente perjudiciales para las propiedades de uso final del polímero. Los oligómeros cíclicos que se extraen y que se concentran a partir del procedimiento de lixiviación tienen pocos usos deseables y se descartan típicamente como materiales de desecho. La ruta de polimerización hidrolítica usada en la producción de polímero de poliamida 6 a partir de caprolactama pura es típicamente ineficiente para convertir una parte predominante de la caprolactama en un polímero de alto peso molecular.

25 El documento EP0771834 A1 describe un procedimiento para producir una poliamida, en el que el procedimiento reduce la cantidad de dímero cíclico en el producto sometiendo el dímero cíclico a una reacción de apertura de anillo, antes de su suministro a la reacción de polimerización descrita.

El documento US6548626 B1 se refiere a un procedimiento para producir poliamidas en presencia de óxidos metálicos, beta-zeolitas, silicatos en láminas o geles de sílice que pueden estar dopados, como catalizadores heterogéneos.

30 El documento US2007161774 A1 se refiere a un procedimiento continuo para producir poliamidas, que comprende la reacción de un extracto acuoso de caprolactama y oligómeros del mismo con aminonitrilos o dinitrilos y diaminas o mezclas de los mismos.

35 El documento US2008033143 A1 se refiere a un procedimiento para producir un prepolímero de poliamida que incluye calentar una solución acuosa de caprolactama a presión a una temperatura de 200 a 330°C, para producir un prepolímero de poliamida que tiene un contenido de grupos terminales amino de al menos 0,1 mmol/g y un contenido de oligómeros cíclicos de como máximo el 0,6% en peso.

Lo que se necesita es un procedimiento para la producción de poliamidas y, en particular, copolímeros PA 6, a partir de residuos de oligómeros cíclicos, lo que representa una mejora con respecto al procedimiento existente.

**Sumario**

40 La presente divulgación proporciona un procedimiento para la producción de polímeros de poliamida de alto peso molecular, tales como copolímeros 6/66, usando una corriente de reactante que incluye al menos una lactama y oligómeros cíclicos. La corriente se hace reaccionar con al menos una diamina a una temperatura elevada para abrir el anillo de los oligómeros cíclicos para producir prepolímeros de amida con extremos protegidos con grupos amina. A continuación, los prepolímeros se hacen reaccionar con al menos un diácido a una temperatura elevada para formar copolímeros de poliamida 6/66. Los oligómeros cíclicos pueden formarse como subproductos durante una polimerización estándar de polímeros de poliamida a partir de monómeros tales como caprolactama, hexametildiamina y ácido adípico.

45 En una forma de la misma, la presente descripción proporciona un procedimiento para la producción de copolímero de poliamida 6/66, que incluye las etapas de: proporcionar una corriente de reactante que comprende al menos una lactama y oligómeros cíclicos; hacer reaccionar la corriente de reactante con al menos una diamina para abrir el anillo de al menos una lactama y de los oligómeros cíclicos para producir prepolímeros de amida, incluyendo los prepolímeros de amida grupos terminales amina; y, posteriormente, hacer reaccionar los prepolímeros de amida con al menos un diácido para formar copolímero de poliamida 6/66.

50 En la etapa de provisión, la corriente de reactante puede incluir al menos un 10% en peso de oligómeros cíclicos, en base al peso total de la corriente de reactante.

5 En la primera etapa de hacer reaccionar, puede usarse entre el 0,5 y el 20% en peso de la al menos una diamina, en base al peso total de la corriente de reactante. En la segunda etapa de hacer reaccionar, puede usarse una cantidad estequiométrica en forma de una relación molar 1:1 del al menos un diácido con relación a la cantidad de diamina usada en la primera etapa de hacer reaccionar. En la segunda etapa de hacer reaccionar, una proporción de diácido a diamina usada en la primera etapa de hacer reaccionar puede ser de 0,8:1 a 1,2:1.

Los oligómeros cíclicos pueden incluir dímeros de caprolactama y análogos C3-C9. La al menos una lactama puede comprender caprolactama. La al menos una diamina puede comprender hexametilendiamina. El al menos un diácido puede comprender ácido adípico.

10 La primera etapa de hacer reaccionar puede realizarse a una temperatura elevada comprendida entre 220°C y 280°C. La segunda etapa de hacer reaccionar puede realizarse a una temperatura elevada comprendida entre 220°C y 280°C.

El copolímero de poliamida 6/66 puede tener una viscosidad (RV) relativa comprendida entre 2,0 y 4,5 tal como se determina según ISO 307:2007. El copolímero de poliamida 6/66 puede tener una viscosidad (FAV) de ácido fórmico comprendida entre 30 y 150 tal como se determina según ASTM D-789-07.

15 En otra forma de la misma, la presente divulgación proporciona un procedimiento para la producción de copolímero de poliamida 6/66, que incluye las etapas de: producir un polímero de poliamida primario que incluye una composición de subproducto que incluye al menos una lactama y oligómeros cíclicos; separar la composición de subproducto del polímero de poliamida primario; hacer reaccionar la composición de subproducto con al menos una diamina para abrir el anillo de al menos una lactama y los oligómeros cíclicos para producir prepolímeros de amida, incluyendo los prepolímeros de amida grupos terminales amina; y hacer reaccionar los prepolímeros de amida con al menos un diácido para formar un copolímero de poliamida 6/66.

20 En la primera etapa de hacer reaccionar, la composición de subproducto puede incluir al menos un 15% en peso de oligómeros cíclicos. En la primera etapa de hacer reaccionar, puede usarse entre el 0,5 y el 20% en peso de la al menos una diamina. En la segunda etapa de hacer reaccionar, puede usarse una cantidad estequiométrica en la forma de una relación molar 1:1 del al menos un diácido con relación a la cantidad de diamina usada en la primera etapa de hacer reaccionar. En la segunda etapa de hacer reaccionar, una proporción de diácido a diamina usada en la primera etapa de hacer reaccionar es de 0,8:1 a 1,2:1.

25 El copolímero secundario de poliamida 6/66 puede tener una viscosidad (RV) relativa comprendida entre 2,0 y 4,5 tal como se determina según ISO 307: 2007 y una viscosidad (FAV) de ácido fórmico comprendida entre 30 y 150 tal como se determina según ASTM D-789-07. La primera etapa de hacer reaccionar puede realizarse a una temperatura elevada comprendida entre 230°C y 280°C, y la segunda etapa de hacer reaccionar puede realizarse a una temperatura elevada comprendida entre 230°C y 280°C.

### Descripción detallada

La poliamida 6 (PA 6) y la poliamida 66 (PA 66) se producen mediante polimerización hidrolítica con apertura de anillo de caprolactama y mediante polimerización por condensación de hexametilendiamina y ácido adípico, respectivamente.

35 Los copolímeros de poliamida 6/66 se forman típicamente haciendo reaccionar monómeros de caprolactama, ácido adípico y hexametilendiamina. Típicamente, el ácido adípico y la hexametilendiamina están disponibles comercialmente juntos en una proporción molar 1:1, a la que se hace referencia como "sal AH", en forma sólida o en forma de solución acuosa. Las soluciones acuosas de sal AH disponibles comercialmente tienen una concentración comprendida entre el 50% y el 65% y se almacenan a temperaturas comprendidas entre 70° y 100°C para prevenir la precipitación de cristales de sal de la solución concentrada.

40 La polimerización hidrolítica de caprolactama tradicional implica tres etapas químicas generales: hidrólisis, poliadición y policondensación. Durante la hidrólisis, el agua reacciona con la caprolactama para iniciar la formación de cadenas poliméricas. En la poliadición, la caprolactama se añade a las cadenas poliméricas en crecimiento. En la etapa de policondensación, las cadenas en crecimiento se vinculan entre sí, resultando en un aumento de peso molecular significativo y una viscosidad del producto correspondientemente elevada. La polimerización puede realizarse en una serie de recipientes de reacción, el primero de los cuales es típicamente un hidrolizador, seguido por una o más calderas de reacción donde se realiza la policondensación.

45 En las operaciones comerciales realizadas en la actualidad para la fabricación de copolímeros de poliamida 6/66, una solución acuosa de sal AH se mezcla con caprolactama fundida, o una solución acuosa de caprolactama, y la mezcla combinada se calienta para eliminar el agua e iniciar y propagar la polimerización.

50 Para formar copolímeros de poliamida 6/66, la caprolactama y la sal AH se mezclan juntas a temperaturas elevadas, por ejemplo, tan bajas como aproximadamente 145°C, 150°C o 155°C, o tan elevadas como 160°C, 165°C o 170°C, o dentro de cualquier intervalo definido entre dos cualesquiera de los valores indicados anteriormente, tal como de 140°C a 170°C, o de 150°C a 165°C, o de 155°C a 160°C, por ejemplo. La caprolactama y la sal AH pueden agitarse suavemente durante el calentamiento para proporcionar una transferencia de calor y una mezcla más uniformes. La sal AH puede combinarse también con la caprolactama como un polvo seco, o puede combinarse con la caprolactama como una solución acuosa,

5 tal como una solución acuosa que contiene una cantidad tan pequeña como aproximadamente el 50% en peso, el 52% en peso o el 55% en peso o una cantidad tan grande como el 58% en peso, el 60% en peso o el 65% en peso de sólidos, o dentro de cualquier intervalo definido entre dos de los valores indicados anteriormente, tal como del 50% en peso al 60% en peso o del 55% en peso al 60% en peso, por ejemplo. Además, particularmente cuando la sal AH se usa como un polvo seco, la caprolactama y la sal AH pueden mezclarse opcionalmente en presencia de agua añadida.

La mezcla de caprolactama y sal AH, y opcionalmente agua, se polimeriza para formar la composición de poliamida. La polimerización puede realizarse usando un reactor por lotes, un reactor de tanque agitado de flujo continuo (CSTR) o un tubo Vereinfacht Kontinuierliches (VK), por ejemplo. Durante la reacción, el agua puede eliminarse de manera intermitente o continua para impulsar el equilibrio de la reacción hacia los productos polimerizados.

10 Aunque el rendimiento y la selectividad del procedimiento de polimerización anterior para la producción de homopolímeros de poliamida 6 y poliamida 66 y copolímeros de poliamida 6/66 pueden ser bastante elevados, se producen subproductos además de los productos de poliamida deseados debido a la naturaleza de equilibrio de la reacción. Los subproductos incluyen monómeros sin reaccionar y oligómeros cíclicos. Estos subproductos se denominan frecuentemente "extraíbles" y se separan de las virutas de producto polimérico, típicamente usando un lavado con agua caliente. A continuación, los  
15 extraíbles separados se someten a un procesamiento adicional para eliminar el agua y para concentrar los extraíbles, que a continuación típicamente se eliminan como desechos.

Según el presente procedimiento, las composiciones de subproductos extraíbles a partir de los procedimientos de polimerización de poliamidas no se descartan, sino que se usan para formar prepolímeros que, a continuación, pueden polimerizarse para formar otros productos finales de poliamida deseados, tales como copolímeros de poliamida 6/66 de  
20 alto peso molecular.

La composición de subproducto extraíble puede incluir al menos una lactama, tal como caprolactama, y oligómeros cíclicos. La composición puede contener hasta el 90% en peso de oligómeros cíclicos, por ejemplo, y, en algunas realizaciones, puede contener el 20-70% en peso de oligómeros cíclicos, en base al peso total de la composición.

25 Las composiciones de subproductos extraíbles pueden separarse de la corriente de producto de polímero de poliamida primario mediante una técnica adecuada y a continuación pueden procesarse mediante las etapas de hacer reaccionar adicionales descritas a continuación para producir un polímero de poliamida secundario o adicional, tal como un copolímero de poliamida 6/66. En una primera etapa, una composición de subproducto, que incluye una mezcla de al menos una lactama y oligómeros cíclicos, se hace reaccionar con una cantidad de una diamina, tal como hexametildiamina.

30 Otras diaminas pueden incluir tetrametilendiamina, pentametildiamina, o-fenilendiamina (OPD), m-fenilendiamina (MPD), p-fenilendiamina (PPD), 2,5-diaminotolueno, dimetil-4-fenilendiamina, N,N'-di-2-butil-1,4-fenilendiamina, 4,4'-diaminobifenilo y otras diaminas adecuadas según el número de carbonos incluyen los siguientes:

2 carbonos: etilendiamina (1,2-diaminoetano) y derivados relacionados, tales como 1,1-dimetiletildiamina, 1,1-dimetiletildiamina, etambutol.

3 carbonos: 1,3-diaminopropano (propano-1,3-diamina)

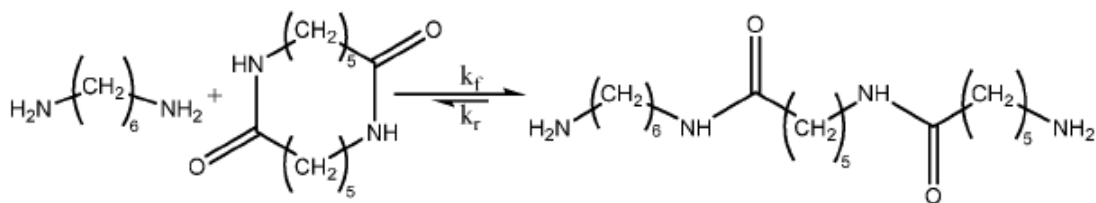
35 4 carbonos: putrescina (butano-1,4-diamina)

5 carbonos: cadaverina (pentano-1,5-diamina)

40 La cantidad de diamina usada puede ser tan pequeña como el 0,5% en peso, el 1% en peso o el 2% en peso, o tan grande como el 5% en peso, el 10% en peso, el 15% en peso o el 20% en peso, o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores indicados anteriormente, en base al peso total de la corriente de reactante, que es el peso combinado de la mezcla y la diamina.

La reacción se realiza a una temperatura elevada que puede ser tan baja como 200°C, 230°C o 260°C o tan alta como 265°C, 275°C o 285°C o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores indicados anteriormente, durante un tiempo adecuado comprendido entre aproximadamente 1-5 horas, tal como nominalmente aproximadamente 2 horas.

45 En la reacción anterior, el anillo de amina abre el oligómero de amina cíclica según la Ecuación 1 siguiente:



Ecuación 1

El producto de la Ecuación 1 anterior es un prepolímero que está sustancialmente terminado en ambos de sus extremos con grupos amina, y la composición general en esta etapa incluirá un exceso de amina o, dicho de otra manera, un desequilibrio de grupos terminales amina. Los grupos terminales amina del prepolímero permanecen sustancialmente sin reaccionar, y la reacción de la Ecuación 1 es sustancialmente fácil, lo que significa que la diamina consume sustancialmente todos los oligómeros cíclicos, es decir, en la Ecuación 1 anterior, la constante  $k_f$  de equilibrio directo es sustancialmente mayor que la constante  $k_r$  de equilibrio inverso.

En una etapa subsiguiente, un diácido, tal como ácido adípico, se hace reaccionar con el prepolímero. Otros diácidos pueden incluir análogos hasta el ácido azelaico C9. Típicamente, se añadirá una cantidad equivalente estequiométrica, en la forma de una relación molar aproximada de 1:1, de diácido con relación a la cantidad de diamina usada durante la reacción de la primera etapa anterior. En algunas realizaciones, la cantidad de diácido que puede añadirse, con relación a un equivalente molar de diamina, puede ser tan pequeña como 0,8 o 0,9, o tan grande como 1,1 o 1,2, o dentro de cualquier intervalo definido entre dos de los valores indicados anteriormente, tales como proporciones de diácido a diamina de 0,8:1 a 1,2:1, de 0,9:1 a 1,2:1, de 0,8:1 a 1,1:1 o de 0,9:1 a 1,1:1, por ejemplo.

Los diácidos reaccionan con los extremos amina de los prepolímeros para formar polímeros de mayor peso molecular, específicamente, copolímeros de poliamida 6/66 de mayor peso molecular. La cantidad de diácido usada puede ser tan pequeña como el 1% en peso, el 2% en peso o el 3% en peso, o tan grande como el 10% en peso, el 15% en peso o el 20% en peso, o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores indicados anteriormente, en base al peso total de la corriente de reactante, que es el peso combinado de la mezcla y la diamina.

La reacción de diácidos con prepolímeros terminados con amina se realiza a una temperatura elevada que puede ser tan baja como 220°C, 240°C o 260°C o tan alta como 270°C, 280°C o 285°C o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores indicados anteriormente, durante un tiempo adecuado comprendido entre aproximadamente 1 y 5 horas, tal como nominalmente aproximadamente 2 horas.

Los copolímeros de poliamida 6/66 producidos pueden tener una viscosidad (RV) relativa tan pequeña como 2,0, 2,5 o 3,0, o tan grande como 3,1, 4,0 o 4,5, o dentro de cualquier intervalo definido entre dos de los valores indicados anteriormente, tales como como de 2,0 a 4,5, de 2,5 a 4,0, o de 3,0 a 3,1, por ejemplo, tal como se determina según GB/T 12006-1/ISO 307:2007 y/o una viscosidad (FAV) de ácido fórmico tan pequeña como 30, 45, o 60, o tan grande como 70, 150, 300 o 500, o dentro de cualquier intervalo definido entre dos de los valores indicados anteriormente, tal como de 30 a 500, de 45 a 300 o de 60 a 150, por ejemplo, tal como se determina según ASTM D-789-07.

Tal como se usa en la presente memoria, la frase "dentro de cualquier intervalo definido entre dos de los valores indicados anteriormente" significa literalmente que puede seleccionarse cualquier intervalo entre dos de los valores enumerados antes de dicha frase, independientemente de si los valores están en la parte inferior de la lista o en la parte superior de la lista. Por ejemplo, pueden seleccionarse un par de valores de entre dos valores más bajos, dos valores más altos o un valor más bajo y un valor más alto.

## 35 Ejemplos

### Ejemplo 1

Producción de copolímero de poliamida 6/66 a partir de caprolactama y oligómeros cíclicos

Se cargaron 1.500 gramos de una mezcla que contenía 80% en peso de caprolactama y 20% en peso de oligómeros cíclicos (derivados a partir de la ciclización de caprolactama) en un recipiente de reacción Parr de 2 l equipado con un agitador de tipo anclaje. Se añadieron 15 gramos de hexametilendiamina (Sigma Aldrich) después de la adición de la mezcla anterior al recipiente de reacción. Después de comprobar la presión del reactor con nitrógeno, el contenido del reactor se volvió a presurizar con nitrógeno, a continuación, se calentó a 170°C durante un período de 30 minutos y, tras alcanzar esa temperatura, el agitador se activó y se estableció a 80 rpm. A continuación, el reactor se calentó desde 170°C a una temperatura de 260°C durante un período de tiempo de 20 minutos y la reacción se dejó proseguir durante una hora a esta temperatura, tiempo durante el cual no se observó un aumento de presión significativo. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. La agitación se detuvo a 200°C.

A continuación, se añadió una cantidad estequiométrica (18,9 gramos) de ácido adípico (con relación a

- hexametildiamina) a través del puerto de adición y el reactor se selló después de presurizar con N<sub>2</sub> a 345 KPa (50 psi). A continuación, el contenido del reactor se calentó a 260°C durante un período de 40 minutos con la agitación activada a 200°C. La mezcla de reacción se dejó reaccionar a 260°C durante 30 minutos y se observó que la presión era de 138 KPa (20 psi). Posteriormente, el reactor se ventiló y se aplicó un vacío de -27 "a -28" de mercurio al contenido del reactor durante los siguientes 10 minutos. A continuación, se observó que el par estaba alcanzando el valor máximo que podría ser soportado por el motor y la reacción se detuvo interrumpiendo el vacío y barriendo con nitrógeno (0,8 l/min).
- Inmediatamente después, el reactor se abrió retirando el tapón inferior y se dejó que el polímero se extruyera en un baño de hielo. El polímero recogido se guardó para un análisis de la viscosidad de la solución, de la caprolactama residual y los oligómeros cíclicos y del punto de fusión.
- Se peletizaron 50 gramos de la hebra de polímero usando un triturador Thomas-Wiley Modelo 4 (Arthur H. Thomas Company, Filadelfia, PA, EE.UU.). Posteriormente, el polímero se lixivió a 130°C en una olla a presión con agua desionizada. La viscosidad relativa del polímero resultante se midió para obtener un valor de 2,3 (GB/T 12006-1/ISO 307:2007) y una viscosidad de ácido fórmico de 37 según ASTM D-789-07. La caprolactama residual se midió usando HPLC (detector Waters 2487). La concentración de caprolactama y de oligómeros cíclicos se midió de la siguiente manera:
- C<sub>1</sub>: 30.225 ppm, C<sub>2</sub>: 22.000 ppm; C<sub>3</sub>: 13.675 ppm; C<sub>4</sub>: 8.275 ppm; C<sub>5</sub>: 4.000 ppm, C<sub>6</sub>: 1.075 ppm, C<sub>7</sub>: 250 ppm.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de producción de copolímero de poliamida 6/66, que comprende las etapas de:
  - proporcionar una corriente de reactante que comprende al menos una lactama y oligómeros cíclicos;
  - 5 hacer reaccionar la corriente de reactante con al menos una diamina para abrir el anillo de al menos una lactama y los oligómeros cíclicos para producir prepolímeros de amida, incluyendo los prepolímeros de amida grupos terminales amina; y
  - posteriormente, hacer reaccionar los prepolímeros de amida con al menos un diácido para formar un copolímero de poliamida 6/66.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, en la etapa de provisión, la corriente de reactante incluye al menos el 10% en peso de oligómeros cíclicos, en base al peso total de la corriente de reactante.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, en la primera etapa de hacer reaccionar, se usa entre el 0,5 y el 20% en peso de la al menos una diamina, en base al peso total de la corriente de reactante.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, en la segunda etapa de hacer reaccionar,
  - 15 a) se usa una cantidad estequiométrica en la forma de una relación molar 1:1 del al menos un diácido con relación a la cantidad de diamina usada en la primera etapa de hacer reaccionar; o
  - b) una relación de diácido a diamina usada en la primera etapa de hacer reaccionar es de 0,8:1 a 1,2:1.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los oligómeros cíclicos incluyen dímeros de caprolactama y análogos C3-C9.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la al menos una lactama comprende caprolactama.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que
  - a) la al menos una diamina comprende hexametildiamina; o
  - b) el al menos un diácido comprende ácido adípico.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que
  - 25 a) la primera etapa de hacer reaccionar se realiza a una temperatura elevada comprendida entre 220°C y 280°C; o
  - b) la segunda etapa de hacer reaccionar se realiza a una temperatura elevada comprendida entre 220°C y 280°C.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el copolímero de poliamida 6/66
  - 30 a) tiene una viscosidad (RV) relativa comprendida entre 2,0 y 4,5 tal como se determina según la norma ISO 307:2007; o
  - b) tiene una viscosidad (FAV) de ácido fórmico comprendida entre 30 y 150 tal como se determina según ASTM D-789-07.
10. Procedimiento de producción de copolímero de poliamida 6/66, que comprende las etapas de:
  - producir un polímero de poliamida primario que incluye una composición de subproducto que incluye al menos una lactama y oligómeros cíclicos;
  - separar la composición del subproducto del polímero de poliamida primario;
  - 35 hacer reaccionar la composición de subproducto con al menos una diamina para abrir el anillo de la al menos una lactama y los oligómeros cíclicos para producir prepolímeros de amida, incluyendo los prepolímeros de amida grupos terminales amina; y
  - hacer reaccionar los prepolímeros de amida con al menos un diácido para formar un copolímero de poliamida 6/66.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que, en la primera etapa de hacer reaccionar, la composición de subproducto incluye al menos el 15% en peso de oligómeros cíclicos.
12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que, en la primera etapa de hacer reaccionar, se usa entre el 0,5 y el 20% en peso de la al menos una diamina.
13. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que, en la segunda etapa de hacer reaccionar,

a) se usa una cantidad estequiométrica en la forma de una relación molar 1:1 del al menos un diácido con relación a la cantidad de diamina usada en la primera etapa de hacer reaccionar; o

b) una relación de diácido a diamina usada en la primera etapa de hacer reaccionar es de 0,8:1 a 1,2:1.

5 14. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el copolímero de poliamida 6/66 secundario tiene una viscosidad (RV) relativa comprendida entre 2,0 y 4,5 tal como se determina según ISO 307:2007 y una viscosidad (FAV) de ácido fórmico comprendida entre 30 y 150 tal como se determina según ASTM D-789-07.

15. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la primera etapa de hacer reaccionar se realiza a una temperatura elevada comprendida entre 230°C y 280°C, y la segunda etapa de hacer reaccionar se realiza a una temperatura elevada comprendida entre 230°C y 280°C.