



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0047289

(51)^{2020.01} C08L 95/00; C08G 18/72; C08G 18/79; (13) B
C08G 18/64; C08G 18/76

(21) 1-2021-03865

(22) 09/12/2019

(86) PCT/EP2019/084132 09/12/2019

(87) WO 2020/126585 25/06/2020

(30) 18213338.9 18/12/2018 EP

(45) 25/06/2025 447

(43) 27/09/2021 402A

(73) BASF SE (DE)

Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany

(72) Fleischel, Olivier (FR); Praw, Michael (US); Schatz, Waldemar (DE); Malonson, Bernie Lewis (US); Otero Martinez, Iran (DE); Wiebelhaus, Dag (DE).

(74) Công ty TNHH dịch vụ sở hữu trí tuệ DREWMARKS (DREWMARKS CO.,LTD.)

(54) CHẾ PHẨM NHỰA ĐƯỜNG CHỨA METYLEN DIPHENYL DIISOXYANAT
(MDI) ĐƠN PHÂN NHƯ HỢP CHẤT PHẢN ỨNG RẮN NHIỆT VÀ QUY TRÌNH
ĐIỀU CHẾ CHẾ PHẨM NHỰA ĐƯỜNG NÀY

(21) 1-2021-03865

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa đường chứa metylen diphenyl diisoxyanat (mdi) đơn phân như hợp chất phản ứng rắn nhiệt và quy trình điều chế chế phẩm nhựa đường này. Chế phẩm nhựa đường chứa metylen diphenyl diisoxyanat (MDI) đơn phân với lượng 0,1 đến 10,0% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa đường chứa metylen diphenyl diisoxyanat (MDI) đơn phân như hợp chất phản ứng rắn nhiệt.

Sáng chế cũng đề cập đến quy trình điều chế chế phẩm nhựa đường. Chế phẩm nhựa đường theo sáng chế cho thấy sự gia tăng trong khoảng nhiệt độ chức năng, độ ổn định bảo quản tốt hơn ở nhiệt độ cao và cải thiện các đặc tính chống biến dạng của nhựa đường, chẳng hạn như khoảng nhiệt độ hữu ích của nhựa đường, tăng độ đàn hồi và khả năng biến dạng thấp hơn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nói chung, nhựa đường là vật liệu dạng keo có chứa các phân tử khác nhau được phân loại thành các loại asphalten và malten. Nhựa đường là nhớt đàn hồi và nhựa dẻo nhiệt chịu sự biến đổi tính chất trong phạm vi nhiệt độ, từ cực lạnh đến cực nóng. Nhựa đường có xu hướng mềm khi thời tiết nóng và nứt khi thời tiết cực lạnh. Ở nhiệt độ lạnh, nhựa đường trở nên giòn và dễ bị nứt trong khi ở nhiệt độ cao, nhựa đường bị mềm và mất tính chất vật lý.

Việc bổ sung thành phần phản ứng rắn nhiệt làm chất kết dính tương ứng nói chung là chất biến tính cho phép các đặc tính vật lý của nhựa đường giữ không đổi hơn nữa trong phạm vi nhiệt độ và/hoặc cải thiện các đặc tính vật lý trong phạm vi nhiệt độ mà nhựa đường phải chịu.

Những loại nhựa đường này được biến đổi bằng các chất kết dính được thêm vào các chất biến tính tương ứng được biết đến trong nhiều năm trong lĩnh vực kỹ thuật. Tuy nhiên, trong ngành công nghiệp nhựa đường vẫn có nhu cầu về các loại nhựa đường cải tiến. Điều này một phần là do các loại nhựa đường được biến tính polyme đã biết có một số thiếu sót. Chúng bao gồm tính nhạy cảm với, ví dụ như, biến dạng vĩnh viễn (hằn lún), mỏi khi uốn, độ ẩm, giảm độ đàn hồi khi vận hành ở nhiệt độ thấp.

WO 01/30911 A1 bộc lộ chế phẩm nhựa đường bao gồm, tính theo trọng lượng trên tổng trọng lượng của chế phẩm, khoảng 1 đến 8% của MDI polyme, trong đó

MDI polyme có nhóm chức ít nhất là 2,5. Nó cũng liên quan đến quy trình điều chế chế phẩm nhựa đường nói trên, sử dụng thời gian phản ứng dưới 2 giờ. Sự hình thành của sản phẩm MDI-nhựa đường được đo bằng sự gia tăng độ nhớt của sản phẩm hoặc tốt hơn là bằng phân tích cơ học động lực học (DMA).

WO 01/30912 A1 bộc lộ nhũ tương nhựa đường dạng nước bao gồm, bên cạnh nhựa đường và nước, polyisocyanat có thể nhũ hóa. Nó cũng liên quan đến chế phẩm tổng hợp bao gồm nhũ tương nói trên và các quy trình điều chế các chế phẩm nói trên

WO 01/30913 A1 bộc lộ chế phẩm nhựa đường bao gồm, tính theo trọng lượng trên tổng trọng lượng của chế phẩm, khoảng 1 đến 5% MDI polyme trên prepolymer, trong đó MDI polyme có nhóm chức ít nhất là 2,5. Tài liệu này cũng đề cập đến quy trình điều chế chế phẩm nhựa đường nói trên.

EP 0 537 638 B1 bộc lộ các chế phẩm bitum biến tính polyme có chứa 0,5 đến 10 phần tính theo trọng lượng là polyoctenamer đã chức hóa trên 100 phần tính theo trọng lượng là bitum và, tùy chọn, các chất liên kết chéo có đặc điểm là polyoctenamer chủ yếu là polyoctenamer chuyển hóa và chứa các nhóm cacboxyl, cũng như các nhóm có nguồn gốc từ đó, ví dụ axit maleic.

Do đó, rất mong muốn để có được chế phẩm nhựa đường và quy trình điều chế liên quan có thể tránh được tất cả các nhược điểm liên quan đến kỹ thuật trước, ví dụ khoảng nhiệt độ hữu ích giới hạn, đáp ứng đàn hồi giới hạn và điểm hóa mềm thấp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Một trong những mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm nhựa đường cho thấy các đặc tính vật lý được cải thiện ở khía cạnh ổn định hơn trong một phạm vi nhiệt độ và có độ ổn định bảo quản tốt hơn ở nhiệt độ cao. Hơn nữa, chế phẩm nhựa đường đã được tìm kiếm cho thấy sự gia tăng khoảng nhiệt độ hữu ích (useful temperature interval-UTI), giảm sự dễ biến dạng rão không thể phục hồi (non-recoverable creep compliance-J_{nr}), có đáp ứng đàn hồi tăng, xếp hạng tải trọng tăng, giảm tiềm năng đối với nhựa đường biến dạng vĩnh cửu trong tình huống lưu lượng giao thông tăng tương ứng với tốc độ giảm.

Hơn nữa, quy trình điều chế chế phẩm nhựa đường tương ứng đã được đề xuất.

Các tính chất vật lý khác nhau của chế phẩm nhựa đường được đo bằng các thử nghiệm khác nhau đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật và được mô tả chi tiết trong phần thử nghiệm.

Đáp ứng đàn hồi và tính dễ biến dạng rão không phục hồi (Jnr) được tính toán trong thử nghiệm phục hồi độ rão nhiều ứng suất (MSCR), trong đó nhựa đường phải chịu tải trọng không đổi trong một thời gian cố định. Tổng độ biến dạng trong một khoảng thời gian cụ thể được tính bằng % và tương ứng với số đo độ đàn hồi của chất kết dính. Ngoài ra, góc pha có thể được đo để minh họa đáp ứng đàn hồi cải thiện (góc pha giảm) của chất kết dính được biến đổi.

Theo đó, chế phẩm nhựa đường được tìm thấy chứa MDI đơn phân với lượng 0,1 đến 10,0% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm.

Theo khía cạnh khác của sáng chế, quy trình điều chế chế phẩm nhựa đường bao gồm các bước sau:

- a) Làm nóng nhựa đường ban đầu đến nhiệt độ từ 110 đến 190°C
- b) Bổ sung lượng MDI đơn phân mong muốn làm hợp chất phản ứng rắn nhiệt trong điều kiện có khuấy
- c) Sau bước b) hỗn hợp phản ứng được khuấy ở nhiệt độ trong khoảng từ 110°C đến 190°C trong ít nhất 2,5 giờ

trong đó phản ứng diễn ra trong môi trường có oxy,

đáp ứng các đối tượng của sáng chế. Ngoài ra, sáng chế còn đề xuất việc sử dụng chế phẩm nhựa đường để điều chế chế phẩm hỗn hợp nhựa đường.

Đáng ngạc nhiên, có thể thấy rằng chế phẩm nhựa đường theo sáng chế cho thấy khoảng nhiệt độ hữu ích tăng lên, đáp ứng đàn hồi tăng, độ bám dính tốt và xếp hạng tải trọng tăng cũng như giảm khả năng biến dạng nhựa đường vĩnh viễn.

Không bị ràng buộc vào lý thuyết này, hiện nay người ta tin rằng cần phải có một hình thái cụ thể của các cấu trúc keo để thu được hiệu suất kết quả. Hợp chất phản ứng rắn nhiệt sẽ phản ứng với phenolic, carboxylic, thiol, anhydrit và/hoặc nhóm pyrrolic hoặc bất kỳ nhóm phản ứng nào từ các chế phẩm nhựa đường và liên kết các nhựa đường với nhau, dẫn đến các hạt lớn hơn trong chế phẩm nhựa đường thu được.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án được ưu tiên được giải thích trong yêu cầu bảo hộ và bản mô tả sáng chế. Điều này được hiểu rằng sự kết hợp của các phương án được ưu tiên nằm trong phạm vi của sáng chế.

Theo sáng chế, chế phẩm nhựa đường bao gồm MDI đơn phân là hợp chất phản ứng rắn nhiệt.

Nói chung, nhựa đường được sử dụng trong sáng chế có thể là bất kỳ loại nhựa đường nào đã biết và thường bao gồm bất kỳ hợp chất bitum nào. Nó có thể là bất kỳ vật liệu nào được gọi là bitum hoặc nhựa đường.

Ví dụ như sản phẩm chưng cất, thối, chân không cao và bitum cất lại, và cũng có thể ví dụ như bê tông nhựa đường, nhựa đường đúc, nhựa đường mastic và nhựa đường tự nhiên. Ví dụ, loại nhựa đường chưng cất trực tiếp có thể được sử dụng, ví dụ, có độ thấm 80/100 hoặc 180/220. Ví dụ, nhựa đường có thể không có tro bay.

Tốt hơn là nhựa đường có độ thấm 20-30, 30-45, 35-50, 40-60, 50-70, 70-100, 100-150, 160-220, 250-330 hoặc mức hiệu suất 52-16, 52-22, 52-28, 52-34, 52-40, 58-16, 58-22, 58-28, 58-34, 58-40, 64-16, 64-22, 64-28, 64-34, 64-40, 70-16, 70-22, 70-28, 70-34, 70-40, 76-16, 76-22, 76-28, 76-34, 76-40, tốt hơn là nhựa đường có độ thấm 30-45, 35-50, 40-60, 50-70, 70-100, 100-150, 160-220 hoặc các mức hiệu suất 52-16, 52-22, 52-28, 52-34, 52-40, 58-16, 58-22, 58-28, 58-34, 58-40, 64-16, 64-22, 64-28, 64-34, 70-16, 70-22, 70-28, 76-16, 76-22, tốt nhất là nhựa đường có độ thấm 40-60, 50-70, 70-100, 100-150 hoặc các mức hiệu suất 52-16, 52-22, 52-28, 52-34, 52-40, 58-16, 58-22, 58-28, 58-34, 64-16, 64-22, 64-28, 70-16, 70-22, 76-16, 76-22.

Nói chung, hợp chất phản ứng rắn nhiệt là hợp chất có thể phản ứng hóa học với các loại phân tử khác nhau được phân loại thành các loại asphaltenes và maltenes của nhựa đường tương ứng và giúp tạo ra hình thái cụ thể của các cấu trúc dạng keo, dẫn đến các tính chất vật lý của nhựa đường không đổi hơn so với phạm vi nhiệt độ rộng và/hoặc thậm chí cải thiện các đặc tính vật lý trong phạm vi nhiệt độ mà nhựa đường phải chịu.

Hợp chất phản ứng rắn nhiệt theo sáng chế là MDI đơn phân.

Nói chung, MDI đơn phân (mMDI) được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật và được gọi là metylen diphenyl diisoxyanat. Nó có thể xuất hiện ở các dạng đồng phân khác nhau như đồng phân 4,4'-, 2,2'- và 2,4'. Theo sáng chế, có thể sử dụng bất kỳ đồng phân đã biết nào hoặc hỗn hợp của các đồng phân khác nhau của mMDI, miễn là nó tương thích với nhựa đường. Tốt hơn là nó là 4,4'-MDI tinh khiết, hỗn hợp của 2,4'-MDI và 4,4'-MDI, hỗn hợp của 2,4'-MDI và 4,4'-MDI với hàm lượng 2,2'-MDI giảm, tốt hơn là 4,4'-MDI tinh khiết, hỗn hợp của 2,4'-MDI và 4,4'-MDI, tốt nhất là 4,4'-MDI tinh khiết. Tốt hơn là lượng đồng phân 4,4' MDI nằm trong khoảng từ 40 đến 99,5%, tốt hơn là trong khoảng từ 44% đến 99%, tốt nhất là trong khoảng từ 46% đến 98,5%.

Nó cũng có thể bao gồm các biến thể đã biến đổi có chứa nhóm carbodiimide, uretonimin, isoxyanurat, urê-tan, allophanat, urê hoặc biuret. Tốt hơn là các biến thể được biến tính theo sáng chế là các MDI đơn phân được biến tính carbodiimide. Tốt hơn nữa là MDI đơn phân biến tính carbodiimide là hỗn hợp của 4,4'-MDI và MDI đơn phân biến tính carbodiimide. Tốt hơn là phần trăm trọng lượng của 4,4'-MDI trong MDI đơn phân biến tính carbodiimide nằm trong khoảng từ 65 đến 85% và phần trăm trọng lượng của carbodiimide nằm trong khoảng từ 15 đến 35% trong MDI đơn phân biến đổi carbodiimide. Tốt hơn là phần trăm trọng lượng của 4,4'-MDI trong MDI đơn phân biến tính carbodiimide nằm trong khoảng từ 70 đến 80% và phần trăm trọng lượng của carbodiimide nằm trong khoảng từ 20 đến 30% trong MDI đơn phân biến tính carbodiimide. Tốt hơn là mMDI được sử dụng theo sáng chế có nhóm chức isoxyanat trung bình ít nhất là 2,0, tốt hơn là ít nhất 2,1, tốt nhất là ít nhất 2,15, ví dụ 2,2, 2,3 hoặc 2,4. Tất cả điều này sẽ được gọi sau đây là MDI đơn phân hoặc mMDI.

Để điều chỉnh các đặc tính vật lý của mMDI tương ứng cũng như các isoxyanat khác, có thể thêm các isoxyanat cao phân tử và/hoặc prepolymer.

Theo sáng chế, lượng MDI đơn phân như hợp chất phản ứng rắn nhiệt trong chế phẩm nhựa đường không lớn hơn 10,0% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm nhựa đường. Tốt hơn là không quá 5,0% trọng lượng, tốt hơn là không quá 4,0% trọng lượng, tốt nhất là không quá 3,0% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm nhựa đường. Theo sáng chế, lượng MDI đơn phân như hợp chất phản

ứng rắn nhiệt trong chế phẩm nhựa đường là ít nhất 0,1% trọng lượng, tốt hơn là ít nhất 0,5% trọng lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 0,7% trọng lượng, tốt nhất là ít nhất 0,9% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm nhựa đường. Ví dụ, lượng MDI đơn phân như hợp chất phản ứng rắn nhiệt trong chế phẩm nhựa đường có thể nằm trong khoảng từ 0,5% trọng lượng đến 1,8% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 0,8% trọng lượng đến 1,7% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 1,0% trọng lượng đến 1,9% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 1,1% trọng lượng đến 2,0% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 1,8% trọng lượng đến 3,2% trọng lượng, nằm trong khoảng từ 2,1% trọng lượng đến 3,7% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,5% trọng lượng đến 2,5% trọng lượng.

Nói chung, lượng MDI đơn phân như hợp chất phản ứng rắn nhiệt có thể phụ thuộc vào thành phần của nhựa đường tương ứng. Đối với nhựa đường cứng có độ xuyên kim dưới 85 thì cần ít MDI đơn phân hơn như hợp chất phản ứng rắn nhiệt và đối với nhựa đường mềm có độ xuyên kim trên 85 thì có thể cần một lượng lớn MDI đơn phân tương ứng lớn hơn như hợp chất phản ứng rắn nhiệt. Không bị ràng buộc vào lý thuyết này, hiện nay người ta tin rằng lượng MDI đơn phân tương ứng như hợp chất phản ứng rắn nhiệt cần phải được điều chỉnh lại do nồng độ khác nhau của các thành phần phân cực (bao gồm cả asphalten), còn được gọi là n-heptan không hòa tan, trong các loại nhựa đường khác nhau. Trong các loại nhựa đường mềm tương ứng với độ đâm kim trên 85, các chất nhựa đường được pha loãng, do đó có nồng độ thấp hơn, đòi hỏi một lượng lớn hơn MDI đơn phân tương ứng như hợp chất phản ứng rắn nhiệt và nhiều sự oxy hóa hơn, có thể được cung cấp bởi môi trường có oxy của quá trình điều chế chế phẩm nhựa đường, để đạt được hiệu suất tốt hơn.

Nói chung, đối với nhựa đường có độ xuyên kim dưới 85 mà tương ứng với cấp hiệu suất có giới hạn nhiệt độ cao ít nhất là 64, lượng MDI đơn phân tương ứng như hợp chất phản ứng rắn nhiệt trong chế phẩm nhựa đường có thể nằm trong khoảng từ 0,1 đến tốt hơn là 3,0% trọng lượng lượng MDI đơn phân làm hợp chất phản ứng rắn nhiệt không quá 2,5% trọng lượng, tốt nhất là không quá 2,3% trọng lượng, đặc biệt không quá 2,0% trọng lượng và lượng MDI đơn phân làm phản ứng rắn nhiệt là ở ít nhất 0,1% trọng lượng, tốt hơn là ít nhất 0,5% trọng lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 0,7%

trọng lượng, tốt nhất là ít nhất 1,0% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm nhựa đường.

Nói chung, đối với nhựa đường có độ xuyên kim trên 85 mà tương ứng với cấp hiệu suất có giới hạn nhiệt độ cao là nhỏ hơn hoặc bằng 64, lượng MDI đơn phân tương ứng như hợp chất phản ứng rắn nhiệt trong chế phẩm nhựa đường có thể nằm trong khoảng từ 2,0% đến tốt hơn là 10,0% trọng lượng MDI đơn phân làm hợp chất phản ứng rắn nhiệt không quá 5,0% trọng lượng, tốt nhất là không quá 4,5% trọng lượng, đặc biệt không quá 2,0% trọng lượng và lượng MDI đơn phân làm phản ứng rắn nhiệt là ở ít nhất 2,0% trọng lượng, tốt hơn là ít nhất 2,5% trọng lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 2,7% trọng lượng, tốt nhất là ít nhất 3,0% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm nhựa đường.

Nói chung, bằng cách biến tính nhựa đường, hiệu suất về các tính chất vật lý khác nhau có thể được cải thiện, ví dụ như có thể đạt được phản ứng đàn hồi tăng lên.

Bằng cách sử dụng chế phẩm nhựa đường theo sáng chế, có thể đạt được sự thay đổi từ cấp này sang cấp khác. Ví dụ, việc biến đổi nhựa đường pen 50/70 dẫn đến nhựa đường biến đổi polyme 25/55-55A sử dụng 2% trọng lượng MDI như hợp chất phản ứng rắn nhiệt hoặc ở loại cứng hơn như pen 20/30 hoặc 30/45 tùy thuộc vào lượng tương ứng của MDI đơn phân tương ứng như hợp chất phản ứng rắn nhiệt. Điều tương tự cũng áp dụng cho nhựa đường có pen 70-100 được chuyển thành pen 50-70, ví dụ với 2% trọng lượng MDI đơn phân là hợp chất phản ứng rắn nhiệt hoặc PmB 25/55-55A với 3% trọng lượng của MDI đơn phân như hợp chất phản ứng rắn nhiệt. Ngoài ra, đối với cấp hiệu suất, sự thay đổi ở cấp cao hơn có thể đạt được, ví dụ PG 64-22 tạo ra PG70-22 sau khi biến đổi với 2% trọng lượng của MDI đơn phân tương ứng là hợp chất phản ứng rắn nhiệt, chẳng hạn như MDI đơn phân biến tính carbodiimit, ví dụ hỗn hợp của 4,4'-MDI và MDI đơn phân biến tính carbodiimit.

Các đặc tính của chế phẩm nhựa đường theo sáng chế tương ứng, chẳng hạn như khoảng nhiệt độ hữu ích được tăng lên, phản ứng đàn hồi được tăng lên, độ bám dính tốt và xếp hạng tải trọng được tăng lên cũng như khả năng biến dạng nhựa đường vĩnh cửu đã giảm, có thể phụ thuộc vào nồng độ hạt với hệ số lắng riêng, tương quan trực tiếp với kích thước hạt, của thành phần tương ứng.

Theo sáng chế, chế phẩm nhựa đường có ít nhất 18% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của các hạt thành phần có hệ số lắng trên 5000 Sved trong dung môi xăng trắng. Tốt hơn nữa là 20% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của các hạt chế phẩm có hệ số lắng trên 5000 Sved trong dung môi xăng trắng, tốt nhất là ít nhất 23% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của các hạt chế phẩm có hệ số lắng trên 5000 Sved trong dung môi còn có màu trắng, các hạt có hệ số lắng trên 5000 Sved trong dung môi xăng trắng có thể lên đến 100% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm, tốt hơn là lượng các hạt có hệ số lắng trên 5000 Sved trong dung môi xăng trắng không quá 95% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm, tốt hơn là không quá 90% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm, tốt nhất là không quá 80% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm. Ví dụ: 18% đến 75% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của các hạt chế phẩm có hệ số lắng trong khoảng từ 15000 đến 170000 Sved trong dung môi xăng trắng, ví dụ 23% đến 65% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của các hạt chế phẩm có hệ số lắng trong khoảng từ 25000 đến 140000 Sved trong dung môi xăng trắng hoặc ví dụ từ 30% đến 52% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của các hạt chế phẩm có hệ số lắng trong khoảng từ 22000 đến 95000 Sved trong dung môi xăng trắng.

Dung môi xăng trắng theo sáng chế có nghĩa là dầu mỏ điểm sôi cao xăng trắng có CAS-Nr.:64742-82-1, có 18% gốc chất thơm và điểm sôi từ 180 đến 220°C.

Hệ số lắng được phát hiện bằng phương pháp siêu ly tâm kết hợp với các thiết bị quang học hấp thụ. Độ lắng và nồng độ của từng thành phần được đo với bước sóng 350nm. Phương pháp này đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật và được mô tả chi tiết trong phần thử nghiệm.

Các chế phẩm nhựa đường theo sáng chế có thể được sử dụng như bất kỳ chế phẩm nhựa đường cổ điển nào của tình trạng kỹ thuật. Các chế phẩm nhựa đường theo sáng chế đáng chú ý có thể hữu ích cho việc sản xuất:

- sơn và chất phủ, đặc biệt để chống thấm,
- ma tít để trám các mối nối và bít các vết nứt
- vữa và bề mặt được đổ nóng để làm bề mặt đường, sân bay, sân thể thao, v.v.

- trộn với đá để tạo cốt liệu (chiếm khoảng 5-20% chế phẩm nhựa đường), ví dụ hỗn hợp nhựa đường
- lớp phủ nóng để tạo bề mặt như trên
- lớp phủ bề mặt để tạo bề mặt như trên
- nhựa đường hỗn hợp ấm (WMA)
- nhựa đường hỗn hợp nóng (WMA)

Hơn nữa, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế chế phẩm nhựa đường theo sáng chế, bao gồm các bước sau

- a) Làm nóng nhựa đường ban đầu đến nhiệt độ từ 110 đến 190°C
- b) Bổ sung lượng MDI đơn phân mong muốn làm hợp chất phản ứng rắn nhiệt trong điều kiện có khuấy
- c) Sau bước b) hỗn hợp phản ứng được khuấy ở nhiệt độ trong khoảng từ 110°C đến 190°C trong ít nhất 2,5 giờ

trong đó phản ứng diễn ra trong môi trường có oxy,

Ví dụ, quy trình theo sáng chế có thể được thực hiện ở nhiệt độ từ 110 đến 190°C trong bước a) và hoặc bước c). Tốt hơn là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 110 đến 180°C, tốt hơn là trong khoảng từ 115 đến 170°C, tốt nhất là trong khoảng từ 120 đến 155°C, ví dụ nhiệt độ nằm trong khoảng từ 121 đến 152°C.

Nói chung, nhiệt độ ở bước a), b) và bước c) nằm trong khoảng từ 110 đến 190°C và có thể khác nhau ở mỗi bước. Tốt hơn là nhiệt độ ở mỗi bước trong ba bước là như nhau và nằm trong khoảng từ 110 đến 190°C, tốt hơn là như nhau và trong khoảng từ 110°C đến 170°C, tốt nhất là như nhau và trong khoảng từ 110°C đến 160°C.

Theo sáng chế ở bước b) của quy trình điều chế chế phẩm nhựa đường, lượng mong muốn của MDI đơn phân tương ứng như hợp chất phản ứng rắn nhiệt được thêm vào trong quá trình khuấy. Lượng mong muốn có thể nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm.

Nói chung, lượng cũng có thể cũng được xác định bằng chuẩn độ điện thế trong đó lượng nhóm phản ứng trong nhựa đường sẽ được xác định và tương quan với trọng lượng tương đương của các nhóm phản ứng của MDI đơn phân tương ứng như hợp

chất rắn nhiệt. Phương pháp chuẩn độ đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật và được mô tả chi tiết trong phần thử nghiệm.

Nói chung, nhựa đường từ các nhà cung cấp khác nhau về thành phần khác nhau tùy thuộc vào nguồn gốc của dầu thô, cũng như quy trình chưng cất tại các nhà máy lọc dầu. Tuy nhiên, tổng lượng tích lũy của nhóm phản ứng có thể nằm trong khoảng từ 3,1 đến 4,5 mg KOH/g.

Ví dụ, nhựa đường có chỉ số thấm từ 50-70 hoặc 70-100 dẫn đến lượng hệ số tỷ lượng đối với mMDI là 0,8 đến 1,2% trọng lượng. Lượng mMDI dư thừa sẽ được sử dụng để phản ứng với các nhóm chức mới hình thành do tính nhạy cảm với oxy hóa của các chế phẩm nhựa đường dưới nhiệt độ cao trong quá trình điều chế chế phẩm nhựa đường.

Theo sáng chế, bước quy trình c) được thực hiện sau bước b). Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở nhiệt độ trong khoảng từ 110 đến 190°C trong ít nhất 2,5 giờ, tốt hơn là thời gian trộn ít nhất là 3 giờ, tốt hơn nữa là thời gian trộn ít nhất là 3,5 giờ, tốt nhất là thời gian trộn ít nhất là 4 giờ. Thời gian trộn có thể lên đến 20 giờ, tốt nhất là thời gian trộn không quá 15 giờ, tốt hơn nữa là thời gian trộn không quá 12 giờ, tốt nhất là thời gian trộn không quá 9 giờ. Ví dụ, sau khi bổ sung từ 1 đến 1,5% trọng lượng mMDI tương ứng làm hợp chất phản ứng rắn nhiệt, thời gian trộn có thể nằm trong khoảng từ 2,5 giờ đến 4 giờ, ví dụ 3 giờ hoặc 3,5 giờ. Ví dụ sau khi bổ sung từ 1,5 đến 5,0% trọng lượng mMDI tương ứng làm hợp chất phản ứng rắn nhiệt, thời gian trộn có thể nằm trong khoảng từ 4 giờ đến 6 giờ, ví dụ 4,5 giờ, 5 giờ hoặc 5,5 giờ. Ví dụ, sau khi bổ sung từ 5 đến 10,0% trọng lượng mMDI tương ứng như hợp chất phản ứng rắn nhiệt, thời gian trộn có thể nằm trong khoảng từ 6 giờ đến 15 giờ, ví dụ 7 giờ, 7,5 giờ, 8 giờ, 8,5 giờ, 9 giờ, 9,5 giờ, 10 giờ, 10,5 giờ, 11 giờ, 11,5 giờ, 12 giờ, 12,5 giờ, 13 giờ, 13,5 giờ, 14 giờ hoặc 14,5 giờ.

Theo sáng chế, quá trình điều chế chế phẩm nhựa đường phải được thực hiện trong môi trường có oxy. Tốt hơn là nồng độ oxy trong môi trường có oxy nằm trong khoảng từ 1 đến 21% theo thể tích, tốt hơn nữa là nồng độ oxy trong môi trường có oxy nằm trong khoảng từ 5 đến 21% theo thể tích, tốt nhất là nồng độ oxy trong môi

trường có oxy nằm trong khoảng từ 10 đến 21% theo thể tích, ví dụ như quy trình theo sáng chế được thực hiện trong không khí hoặc trong môi trường bão hòa oxy.

Theo sáng chế, quy trình điều chế chế phẩm nhựa đường được thực hiện dưới sự khuấy trộn để cho phép trộn đều nhựa đường tương ứng với hợp chất rắn nhiệt tương ứng và tối đa hóa sự tiếp xúc với oxy. Tốt hơn là năng lượng khuấy nằm trong khoảng từ 1 đến 14 W/l, tốt hơn nữa là năng lượng khuấy nằm trong khoảng từ 2 đến 12 W/l, tốt nhất là năng lượng khuấy nằm trong khoảng từ 4,0 đến 10,0 W/l.

Nói chung, quy trình này không bị giới hạn bởi việc thực hiện trong một bình phản ứng, ví dụ như vật chứa. Nhựa đường tương ứng có thể được phản ứng với mMDI dưới dạng hợp chất phản ứng rắn nhiệt trong bước đầu tiên trong các điều kiện được mô tả ở trên, ví dụ nhiệt độ 110°C đến 190°C trong điều kiện có oxy chẳng hạn trong một giờ. Sau đó, nhựa đường có thể được làm nguội, chuyển sang bình phản ứng khác, sau đó quá trình này được làm nóng lên sao cho tổng thời gian phản ứng trong điều kiện có oxy ít nhất là 2,5 giờ. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết này, hiện nay người ta tin rằng các bước a) và b) (bước đầu tiên) là để đồng nhất hỗn hợp và tạo ra phản ứng của các nhóm phản ứng của nhựa đường với các nhóm phản ứng của mMDI tương ứng như hợp chất phản ứng rắn nhiệt. Hợp chất phản ứng rắn nhiệt có thể được tải trên bề mặt nhựa đường. Các bước gia nhiệt thứ hai hoặc bổ sung được tóm tắt như bước c) là để hỗ trợ phản ứng liên kết ngang bằng quá trình oxy hóa.

Các ví dụ về những chế phẩm nhựa đường theo sáng chế

Z1: 1,0 đến 1,8% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm MDI đơn phân, trong đó 18% đến 65% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm là các hạt có hệ số lắng nằm trong khoảng từ 8000 đến 200000 Svedbergs trong dung môi xăng trắng.

Z2: 1,8 đến 3,2% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của 4,4'-MDI, trong đó 22% đến 70% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm là các hạt có hệ số lắng nằm trong khoảng từ 20000 đến 140000 Svedbergs trong dung môi xăng trắng.

Z3: 1,2 đến 2,2% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của MDI đơn phân biến tính carbodiimit, trong đó 33% đến 68% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm là các hạt có hệ số lắng nằm trong khoảng từ 28000 đến 1000000 Svedbergs trong dung môi xăng trắng.

Z4: 1,2 đến 1,6% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng chế phẩm mMDI, trong đó 33 % đến 85 % trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm là các hạt có hệ số lắng nằm trong khoảng từ 25000 đến 150000 Svedbergs trong dung môi xăng trắng.

Z5: 1,5 đến 2,0% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm MDI đơn phân, trong đó 22% đến 58% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm là các hạt có hệ số lắng nằm trong khoảng từ 20000 đến 250000 Svedbergs trong dung môi xăng trắng.

Z6: 1,5 đến 2,9% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm MDI đơn phân, trong đó 27% đến 82% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm là các hạt có hệ số lắng nằm trong khoảng từ 12000 đến 370000 Svedbergs trong dung môi xăng trắng.

Z7: 3,0 đến 3,6% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm MDI đơn phân, trong đó 19% đến 62% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm là các hạt có hệ số lắng nằm trong khoảng từ 15000 đến 135000 Svedbergs trong dung môi xăng trắng.

Z8: 1,6 đến 3,5% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm MDI đơn phân biến tính carbodiimit với 4,4'-MDI trong MDI đơn phân biến tính carbodiimit trong khoảng từ 70 đến 80% và carbodiimit trong khoảng từ 20 đến 30% trong MDI đơn phân biến tính carbodiimit, trong đó 21% đến 50% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm là các hạt có hệ số lắng trong khoảng từ 17000 đến 500000 Sved trong dung môi xăng trắng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Quy trình chung để điều chế chế phẩm nhựa đường

2,5 kg nhựa đường ở cấp tương ứng theo bảng 1 được gia nhiệt đến 140°C trong môi trường có oxy và khuấy ở tốc độ 400 vòng/phút trong bể dầu (nhiệt độ cài đặt đến

150°C) Khi nhiệt độ bên trong 100°C đạt được, 50 g hợp chất phản ứng rắn nhiệt trương ứng theo bảng 1 đã được thêm vào nhựa đường nóng chảy. Năng lượng khuấy thay đổi từ 5,6 đến 12 W/l. Phản ứng tiếp tục được xử lý ở 140°C trong 420 phút trước khi được làm nguội xuống nhiệt độ phòng. Các mẫu được cho vào các lon để thử nghiệm thêm và được bảo quản ở nhiệt độ phòng.

Đối với các ví dụ so sánh 1 (#1), 4 (#4) và 6 (#6) 2,5 kg nhựa đường với cấp trương ứng theo bảng 1 được làm nóng lên đến 140°C trong môi trường có oxy và khuấy ở tốc độ 400 vòng/phút trong bể dầu (nhiệt độ cài đặt lên đến 150°C) trong tối đa 420 phút trước khi được làm nguội ở nhiệt độ phòng. Các mẫu được cho vào các lon để thử nghiệm thêm và được bảo quản ở nhiệt độ phòng.

Ví dụ 5 (#5) 3000g nhựa đường 64-22 được làm nóng trong lò ở 150°C trong 2 giờ trong vật chứa kín. Mẫu được làm nóng trước có nhiệt độ 150°C khi tháo nắp. Sau đó, nó được tắm trong lớp phủ gia nhiệt trong môi trường có oxy. Với tốc độ máy trộn 20%, nhựa đường được làm nóng thêm bằng lớp phủ gia nhiệt bằng điện sử dụng bộ điều khiển nhiệt độ trong nhựa đường để giữ nhiệt độ ở 150°C $\pm$ 2°C. Khi đạt đến nhiệt độ bên trong 150°C, 60 g mMDI có nhóm chức 2,2 (CDI13) được thêm vào nhựa đường nóng chảy. Phản ứng tiếp tục được xử lý ở 150°C trong 150 phút.

Đối với ví dụ so sánh 2 (#2) 2,5 kg nhựa đường 50-70 được gia nhiệt lên đến 140°C trong môi trường có oxy và được khuấy ở tốc độ 400 vòng/phút trong bể dầu (nhiệt độ được thiết lập đến 150°C). Khi đạt đến nhiệt độ bên trong 100°C, 50 g AS20 (2,0% trọng lượng) được thêm vào nhựa đường đã nấu chảy. Phản ứng tiếp tục khuấy ở 140°C trong 420 phút trước khi được làm nguội xuống nhiệt độ phòng. Sau đó, mẫu được sử dụng để xác định phần trăm hạt của chế phẩm nhựa đường bằng máy siêu ly tâm phân tích, xem kết quả trong bảng 2.

Ví dụ 3 (#3) 2,5 kg nhựa đường 50-70 được gia nhiệt lên đến 140°C trong môi trường có oxy và được khuấy ở tốc độ 400 vòng/phút trong bể dầu (nhiệt độ được thiết lập đến 150°C). Khi đạt đến nhiệt độ bên trong 100°C, 50 g mMDI CDI13 (2,0% trọng lượng) được thêm vào nhựa đường đã nấu chảy. Phản ứng tiếp tục khuấy ở 140°C trong 420 phút trước khi được làm nguội xuống nhiệt độ phòng. Sau đó, mẫu được sử

dụng để xác định phần trăm hạt của chế phẩm nhựa đường bằng máy siêu ly tâm phân tích, xem kết quả trong bảng 2.

Ví dụ 7 (#7) 2,5 kg nhựa đường 70-100 được gia nhiệt lên đến 140°C trong môi trường có oxy và được khuấy ở tốc độ 400 vòng/phút trong bể dầu (nhiệt độ được thiết lập đến 150°C). Khi đạt đến nhiệt độ bên trong 100°C, 50 g mMDI CDI13 (2,0% trọng lượng) được thêm vào nhựa đường đã nấu chảy. Phản ứng tiếp tục được xử lý ở 140°C trong 420 phút trước khi được làm nguội xuống nhiệt độ phòng. Sau đó, mẫu được sử dụng để xác định phần trăm hạt của chế phẩm nhựa đường bằng máy siêu ly tâm phân tích, xem kết quả trong bảng 2.

Hợp chất phản ứng rắn nhiệt được sử dụng trong các ví dụ

mMDI có nhóm chức 2,2, hàm lượng NCO là 29,5% và độ nhớt 40 mPa*giây ở 25°C có tên trong CDI13 và pMDI sau đây có nhóm chức 2,7, hàm lượng NCO là 31,5% và độ nhớt 210 mPa*giây ở 25°C có tên trong As20 sau đây đã được sử dụng.

mMDI và pMDI với các nhóm chức tương ứng có sẵn trên thị trường, ví dụ như tại các công ty sau: Covestro, BASF SE, Huntsmann etc.

Phương pháp phát hiện các tính chất vật lý trong nhựa đường hoặc chế phẩm nhựa đường hoặc hỗn hợp nhựa đường

Các giá trị của các ví dụ được phát hiện theo quy định DIN tương ứng

Mô tả chi tiết phương pháp được sử dụng:

Các thử nghiệm nhựa đường

Điểm hóa mềm DIN EN 1427

Hai đĩa bitum nằm ngang, được đúc trong các vòng đồng có vai, được gia nhiệt với tốc độ được kiểm soát trong bể chất lỏng trong khi mỗi đĩa đỡ một quả bóng thép. Điểm hóa mềm được báo cáo là trung bình của nhiệt độ tại đó hai đĩa mềm đủ để cho phép mỗi quả bóng, được bao bọc trong bitum, rơi được một khoảng $(25 \pm 0,4)$ [mm].

Thử nghiệm lò nướng màng mỏng cán DIN EN 12607-1

Bitum được gia nhiệt trong chai trong tủ sấy trong 85 phút ở 163°C. Các chai được quay với tốc độ 15 vòng/phút và không khí được làm nóng được thổi vào mỗi chai ở điểm di chuyển thấp nhất của nó với tốc độ 4000 mL/phút. Các ảnh hưởng của

hiệt và không khí được xác định từ sự thay đổi của các giá trị thử nghiệm vật lý được đo trước và sau khi xử lý trong lò.

Máy đo lực cắt động (DSR) DIN EN 14770 - ASTM D7175

Hệ thống thử nghiệm máy đo lực cắt động bao gồm các tấm song song, phương tiện để kiểm soát nhiệt độ của mẫu thử, thiết bị tải, và hệ thống điều khiển và thu thập dữ liệu.

Thử nghiệm phục hồi rão nhiều ứng suất DIN EN 16659 - ASTM D7405

Phương pháp thử này được sử dụng để xác định sự hiện diện của đáp ứng đàn hồi trong chất kết dính nhựa đường khi chịu sự rão cắt và phục hồi ở hai mức ứng suất (0,1 và 3,2 [kPa]) và ở nhiệt độ xác định (50°C). Thử nghiệm này sử dụng DSR để tải 25 mm ở ứng suất không đổi trong 1 giây, và sau đó được phép phục hồi trong 9 giây. Mười chu kỳ rão và phục hồi được chạy ở ứng suất rão 0,100 kPa, tiếp theo là mười chu kỳ ở ứng suất rão 3200 kPa.

Phương pháp chuẩn độ điện thế để xác định các nhóm phản ứng trong nhựa đường:

Giá trị axit

Khoảng 0,5-1 g mẫu được hòa tan trong 50 ml toluen và được chuẩn độ điện thế bằng dung dịch tetrabutylammonium hydroxit 0,1 mol/l. Có thể thêm vài giọt nước vào dung dịch chuẩn độ để đảm bảo đủ độ dẫn. Giá trị trống cũng được xác định.

Giá trị cơ sở

Khoảng 0,5-1 g mẫu được hòa tan trong 50 ml toluen và được chuẩn độ điện thế bằng dung dịch axit sulfonic trifluoromethane 0,1 mol/l. Có thể thêm vài giọt nước vào dung dịch chuẩn độ để đảm bảo đủ độ dẫn. Giá trị trống cũng được xác định.

Xác định các phần hạt của chế phẩm nhựa đường bằng máy siêu ly tâm phân tích (AUC)

Để xác định các phần hạt của chế phẩm nhựa đường, các thí nghiệm phân đoạn sử dụng siêu ly tâm phân tích đã được tiến hành. Vận tốc lắng bằng máy Beckman Optima XL-I (Công ty Beckman, Palo Alto, Hoa Kỳ) đã được thực hiện. Hệ thống quang học hấp thụ UV/VIS quét tích hợp đã được sử dụng. Bước sóng 350 nm đã được chọn. Các mẫu đã được đo ở nồng độ khoảng 0,2 g/L sau khi pha loãng trong

dung môi xăng trắng (CAS-Nr.:64742-82-1). Để phát hiện các phân hòa tan và không hòa tan, tốc độ ly tâm được thay đổi trong khoảng từ 1000 vòng/phút đến 55.000 vòng/phút.

Sự phân bố của hệ số lắng, được định nghĩa là phần trọng lượng của các loại có hệ số lắng giữa s và $s + ds$, và nồng độ của một phân lắng được xác định bằng phần mềm phân tích tiêu chuẩn (SEDFIT). Sự thay đổi của toàn bộ hồ sơ nồng độ xuyên tâm theo thời gian được ghi lại và chuyển đổi theo phân bố của hệ số lắng g (giây). Hệ số lắng được tính bằng đơn vị Sved ($1\text{Sved} = 10^{-13}$ giây). Các phân hạt của chế phẩm nhựa đường được xác định bằng cách định lượng sự hấp thụ ánh sáng của các phân lắng nhanh và chậm ở bước sóng được sử dụng.

Bảng 1: Kết quả của các mẫu từ 1 đến 7, hiển thị giá trị độ nhớt trước và sau khi biến tính (không cần lưu trữ), MSCR sau khi lão hóa ngắn hạn (RTFO) và giá trị góc pha.

Các mẫu		Trước khi lưu trữ		MSCR (64°C) sau RTFO						Góc pha (64°C, [°])	
		độ mềm Pt (°C)	Độ nhớt (Pas) @135°C	0,1 kPa			1,6 kPa			3,2 kPa	
				Phục hồi (%)	Jnr (kPa -1)	Phục hồi (%)	Phục hồi (%)	Jnr (kPa -1)	Phục hồi (%)	Jnr (kPa -1)	Sau RTFO
#1	Pen 50/70	50	0,392	1,6	0,74	0,2	0,2	0,85	-1,2	0,935	-
#2	Pen 50/70	65,2	1,079	34,6	0,12 ₁	32,7	32,7	0,136	28,0	0,151	71,6
#3	Pen 50/70	58	0,808	56,5	0,11 ₆	52,4	52,4	0,127	45,3	0,147	72,5
#4	PG64-22	-	0,383	5	2,56 ₉	-	-	-	1	2,988	82,5
#5	PG64-22	-	1,159	76	0,09 ₃	-	-	-	49	0,203	66,3
#6	Pen 70/10 ₀	47,8	0,28	5,8	0,78 ₉	2,2	2,2	1,041	-0,5	1,239	-
#7	Pen 70/10 ₀	66,6	0,95	58,0	0,06 ₇	55,7	55,7	0,076	50,7	0,081	65,7

Bảng 2: Kết quả xác định các phân hạt của chế phẩm nhựa đường trong các ví dụ 3 và 7 và các ví dụ so sánh 1, 2 và 6 bằng máy siêu ly tâm phân tích, nồng độ là các hạt tính bằng % trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm tương ứng.

	Chế phẩm @ N=50000 U/min		Chế phẩm @ N=1500 U/min	
Các mẫu	S50 [Sved]	Nồng độ % trọng lượng	S50 [Sved]	Nồng độ % trọng lượng
#1	0,3	94	21000	6
#2	0,2	75	35000	25
#3	0,5	54	27513	46
#6	0,1	89	99500	11
#7	0,1	72	92500	28

Bảng 3: Độ ổn định lưu trữ/độ ổn định độ nhớt của các mẫu so sánh #1, #2 và mẫu 3 ở nhiệt độ cao (150°C)

		Lưu trữ ở 150°C			
		3 ngày		5 ngày	
Các mẫu		độ mềm Pt (°C)	Độ nhớt (Pas)	độ mềm Pt (°C)	Độ nhớt (Pas)
#1	Pen 50/70	-	-	-	-
#2	Pen 50/70	67	2,021	87,8	7,317
#3	Pen 50/70	64,6	1,88	73,6	3,732

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm nhựa đường chứa metylen diphenyl diisoxyanat (MDI) đơn phân với lượng từ 0,1 đến 10,0% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm, trong đó MDI đơn phân là MDI đơn phân được biến tính carbodiimit, trong đó phần trăm trọng lượng của 4,4'-MDI trong MDI đơn phân được biến tính carbodiimit nằm trong khoảng từ 65 đến 85% và phần trăm trọng lượng của cacbodiimit nằm trong khoảng từ 15 đến 35% trong MDI đơn phân được biến tính cacbodiimit, trong đó ít nhất 18% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm là các hạt có hệ số lắng trên 5000 Sved trong dung môi xăng trắng, trong đó MDI đơn phân được biến tính carbodiimit có nhóm chức trong khoảng từ 2,1 đến 2,5, trong đó MDI đơn phân được biến tính carbodiimit có độ nhớt trong khoảng từ 20 đến 100 mPa*giây ở nhiệt độ 25°C.
2. Chế phẩm nhựa đường theo điểm 1, trong đó trên 20% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm là các hạt có hệ số lắng nằm trong khoảng từ 10000 đến 1000000 Sved trong dung môi xăng trắng.
3. Chế phẩm nhựa đường theo điểm 1, trong đó lượng MDI đơn phân được biến tính carbodiimit nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5,0% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm.
4. Chế phẩm nhựa đường theo điểm 2, trong đó lượng MDI đơn phân được biến tính carbodiimit nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5,0% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm.
5. Chế phẩm nhựa đường theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó lượng MDI đơn phân được biến tính carbodiimit nằm trong khoảng từ 0,8 đến 3,0% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm.
6. Chế phẩm nhựa đường theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó MDI đơn phân được biến tính carbodiimit có hàm lượng sắt trong khoảng từ 1 đến 80 phần triệu.
7. Chế phẩm nhựa đường theo điểm 5, trong đó MDI đơn phân được biến tính carbodiimit có hàm lượng sắt trong khoảng từ 1 đến 80 phần triệu.
8. Quy trình điều chế chế phẩm nhựa đường theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7 bao gồm các bước sau:

- a) gia nhiệt nhựa đường ban đầu đến nhiệt độ từ 110 đến 190°C
 - b) bổ sung lượng MDI đơn phân được biến tính cacbodiimit mong muốn dưới điều kiện có khuấy, và
 - c) sau bước b) hỗn hợp phản ứng được khuấy ở nhiệt độ trong khoảng từ 110°C đến 190°C trong ít nhất 2,5 giờ;
- trong đó việc điều chế diễn ra trong môi trường có oxy.
9. Quy trình theo điểm 8, trong đó nhiệt độ ở bước a) hoặc bước c) nằm trong khoảng từ 110 đến 150°C.
10. Quy trình theo điểm 8, trong đó nhiệt độ ở bước a) hoặc bước c) là giống nhau và nằm trong khoảng từ 110 đến 150°C.
11. Quy trình theo điểm 8, trong đó nhiệt độ trong bước c) nằm trong khoảng từ 110 đến 150°C và hỗn hợp phản ứng được khuấy trong ít nhất 4 giờ sau bước bổ sung b).
12. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 8 đến 11, trong đó việc kết thúc điều chế được xác định bằng quang phổ IR.