



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102012902096779
Data Deposito	29/10/2012
Data Pubblicazione	29/04/2014

Classifiche IPC

Titolo

METODO PER LA PREPARAZIONE DI UNA MESCOLA IN GOMMA PER PNEUMATICI
--

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"METODO PER LA PREPARAZIONE DI UNA MESCOLA IN GOMMA PER PNEUMATICI"

di BRIDGESTONE CORPORATION

di nazionalità giapponese

con sede: 10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU

TOKYO 104-8340 (GIAPPONE)

Inventori: CALIANO Ludovica, AGORETTI Pasquale

* * *

La presente invenzione è relativa ad un metodo per la preparazione di una mescola in gomma per pneumatici.

Una delle esigenze su cui costantemente si concentra parte della ricerca nel campo dei pneumatici è relativa ai miglioramenti in termini di resistenza al rotolamento e di resistenza all'abrasione dello pneumatico.

A tale riguardo, da tempo è noto l'utilizzo della silice come carica rinforzante nelle mescole per battistrada. La silice viene utilizzata in sostituzione del nero di carbonio, ed è utilizzata con delle particolari sostanze chimiche (silani) le quali, interagendo con i gruppi silanologici della silice stessa, inibiscono la formazione di legami idrogeno tra le sue particelle. I silani inoltre possono, mediante appropriata funzionalità, interagire con la base polimerica per creare un ponte

chimico tra essa e la silice. La scelta di utilizzo della silice è dettata dai vantaggi in termini di resistenza al rotolamento e di tenuta sul bagnato che questa comporta.

Come è ben noto nel settore, nelle mescole possono essere utilizzati dei polimeri sintetici ottenuti da un processo di sintesi condotto o in soluzione o in emulsione. E' inoltre noto, dalla letteratura brevettuale, il possibile impiego di appropriati attivatori negli stadi non produttivi per aumentare la reattività tra Silice, Silano e polimero (US5580919B)

È stato sperimentalmente provato che nelle mescole contenenti silice in cui la base polimerica è stata preparata mediante un processo di polimerizzazione in emulsione, l'impiego di opportuni attivatori non apporta alcun aumento significativo della reattività del sistema Silice/Silano/Polimero e, quindi, che la mescola risultante non presenta delle caratteristiche di resistenza al rotolamento e di abrasione ottimali.

Tali problematiche sono state riscontrate anche nel caso in cui si utilizzi gomma naturale come base polimerica.

Era, quindi, sentita l'esigenza di poter realizzare delle mescole in cui la base polimerica fosse costituita almeno in parte da gomma naturale o da un polimero preparato mediante un processo di polimerizzazione in

emulsione senza che questo andasse a discapito delle caratteristiche relative alla resistenza al rotolamento e alla resistenza alla abrasione.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato una particolare metodologia che consente la preparazione di mescole contenenti almeno in parte gomma naturale o polimeri preparati con processo di polimerizzazione in emulsione senza incorrere negli svantaggi dell'arte nota.

Inoltre, va sottolineato come la metodologia realizzata dalla Richiedente soddisfi la necessità di contenere la quantità e la tipologia di ingredienti utilizzati nella mescola. Infatti, l'utilizzo di un eccesso di ingredienti comporterebbe una difficile gestione delle diverse caratteristiche che la mescola stessa deve soddisfare. Sostanzialmente, la metodologia della presente invenzione non comporta l'aggiunta di nuovi ingredienti rispetto all'arte nota, ma ne modifica soltanto la tempistica della loro miscelazione.

Oggetto della presente invenzione è un metodo per la realizzazione di mescole in gomma in cui la base polimerica utilizzata sia almeno in parte derivante da processo di polimerizzazione in emulsione e/o contenga gomma naturale; detto metodo essendo caratterizzato dal fatto di comprendere una fase preliminare di miscelazione in cui, in

assenza di legante silanico, vengono miscelati tra loro la base polimerica e almeno un composto nucleofilo, una fase successiva di miscelazione in cui silice e legante silanico sono aggiunti alla mescola proveniente dalla fase preliminare di miscelazione.

Preferibilmente, detto composto nucleofilo è scelto tra gli acceleranti di vulcanizzazione e gli agenti antiossidanti/antiozonanti.

Preferibilmente, il metodo comprende una fase finale di miscelazione in cui acido stearico e un sistema di vulcanizzazione sono aggiunti alla mescola in preparazione.

Preferibilmente, il composto nucleofilo è aggiunto in mescola in una quantità compresa tra 0,1 e 10,0 phr.

Preferibilmente, il composto nucleofilo è una miscela costituita da 0,6 a 5 phr di un accelerante di vulcanizzazione e da 0,1 a 5 phr di un composto antiossidante/antiozonante.

Preferibilmente, l'accelerante di vulcanizzazione è compreso nel gruppo composto da ammine, disolfidi, guanidine e loro derivati, tiourea e suoi derivati, tiazoli, tiourami, sulfenammidi e loro derivati, ditiocarbamati, ditiofosfati e xantati; ancora più preferibilmente l'accelerante di vulcanizzazione è compreso nel gruppo composto da benzotiazil-cicloesil-sulfenammide (CBS), N-terz-butil-2-benzotiazilsulfenammide (TBBS), 2-

mercaptobenzotiazolo (MBT), sali di zinco del 2-mercaptobenzotiazolo (ZMBT), benzotiazil-2dicicloesil sulfenammide (DCBS), difenilguanidina (DPG), Trifenilguanidina (TPG), difenil tiourea (DPTU), benzotiazol disolfuro (MBTS), esametilentetrammina (HMT), tetrabenziltiouramdisolfuro (TBzTD) e loro miscele.

Preferibilmente, il composto antiossidante/antiozonante è compreso nel gruppo composto da Chinoline, Fenilendiammine e loro derivati, Fenoli e loro derivati e loro miscele; ancora più preferibilmente, il composto antiossidante/antiozonante è compreso nel gruppo composto da 1,2 di-idro-2,2,4-trimetil chinolina polimerizzata (TMQ) e N-1,3-Dimetilbutil-N'-fenil-parafenilen diammina (6PPD) e loro miscele.

Preferibilmente, il composto nucleofilo è aggiunto alla mescola anche in detta fase successiva di miscelazione unitamente alla silice e al legante silanico.

Preferibilmente, detta fase successiva di miscelazione viene interrotta ad una temperatura compresa tra 160 e 180 °C.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è una mescola ottenuta con il metodo della presente invenzione.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è una porzione di pneumatico realizzata con la mescola ottenuta con il metodo della presente invenzione.

Ancora un ulteriore oggetto della presente invenzione è uno pneumatico in cui almeno una sua parte è realizzata con la mescola ottenuta con il metodo oggetto della presente invenzione.

Di seguito sono riportati degli esempi a scopo esplicativo e non limitativo per una migliore comprensione della presente invenzione.

ESEMPI

Sono state realizzate dieci mescole con il metodo oggetto della presente invenzione (E1-E10). Le prime cinque mescole della presente invenzione (E1-E5) comprendono una base polimerica parte della quale deriva da un processo di polimerizzazione in emulsione, mentre le seconde cinque mescole della presente invenzione (E6-E10) comprendono una base polimerica parte della quale è gomma naturale.

Nella fase preliminare di miscelazione la base polimerica è miscelata con il composto nucleofilo costituito da un accelerante di vulcanizzazione, da un agente antiossidante/antiozonante o da una miscela dei due. Inoltre, le mescole realizzate con il metodo della presente invenzione si differenziano tra loro per l'aggiunta di un accelerante di vulcanizzazione o nella fase successiva di miscelazione o nella fase finale di miscelazione, e per l'aggiunta di una parte della silice nella fase successiva di miscelazione o nella fase preliminare di miscelazione.

Per una corretta valutazione dei vantaggi della presente invenzione sono state realizzate sei mescole di confronto (Conf.1-Conf.6). Le prime tre mescole di confronto (Conf.1-Conf.3) comprendono la medesima base polimerica delle prime cinque mescole dell'invenzione (E1-E5), mentre le seconde tre mescole di confronto (Conf.4-Conf.6) comprendono la medesima base polimerica delle prime cinque mescole dell'invenzione (E6-E10).

Nello specifico, la prima (Conf.1) e la quarta (Conf.4) mescola di confronto sono state realizzate con il metodo standard ossia tramite l'introduzione di Acido Stearico con Silice e Silano nelle fasi di miscelazione non produttive e l'introduzione del pacchetto Acceleranti / Antiossidanti / Antiozonanti nella fase finale. La seconda (Conf.2) e la quinta (Conf.5) mescola di confronto si differenziano dalla prima per il fatto che l'accelerante di vulcanizzazione è aggiunto nella seconda fase di miscelazione anziché unitamente al sistema di vulcanizzazione e l'acido stearico è aggiunto unitamente al sistema di vulcanizzazione anziché nella prima fase di miscelazione. La terza (Conf.3) e la sesta (Conf.6) mescola di confronto si differenziano dalle mescole della presente invenzione per l'aggiunta della silice e del legante silanico nella prima fase di miscelazione unitamente al composto nucleofilo.

Le mescole descritte negli esempi sono state realizzate secondo la procedura sotto riportata:

- preparazione delle mescole -

(1a fase di miscelazione)

In un miscelatore con rotor tangenziali e di volume interno compreso tra 230 e 270 litri, sono stati caricati prima dell'inizio della miscelazione gli ingredienti riportati nelle tabelle I e II raggiungendo un fattore di riempimento compreso tra 66-72%.

Il miscelatore è stato azionato ad una velocità compresa tra 40-60 giri/minuto, e la miscela formatasi è stata scaricata una volta raggiunta una temperatura compresa tra 140-160°C.

(2a fase di miscelazione)

Alla miscela ottenuta dalla precedente fase di miscelazione sono stati aggiunti gli ingredienti indicati nelle tabelle I e II. La miscela così realizzata è stata nuovamente lavorata in miscelatore azionato ad una velocità compresa tra 40-60 giri/minuto per la preparazione della mescola Conf.1 e Conf.4, e tra 50-70 giri/minuto per la preparazione delle altre mescole. Successivamente, la mescola viene scaricata una volta raggiunta una temperatura compresa tra 130-150°C per la preparazione della mescola Conf.1 e Conf.4, e tra 160-180°C per la preparazione delle altre mescole.

(3a fase di miscelazione)

Alla miscela ottenuta dalla precedente fase sono stati aggiunti gli ingredienti indicati nelle Tabelle I e II raggiungendo un fattore di riempimento compreso tra 63-67%.

Il miscelatore è stato azionato ad una velocità compresa tra 20-40 giri/minuto, e la miscela formatasi è stata scaricata una volta raggiunta una temperatura compresa tra 100-110°C.

Nella descrizione della preparazione delle mescole di cui sopra, così come nella Tabella I di seguito riportata, la "prima fase di miscelazione", "seconda fase di miscelazione" e "terza fase di miscelazione" stanno ad indicare quelle che nelle rivendicazioni sono indicate come "fase preliminare di miscelazione", "fase successiva di miscelazione" e "fase finale di miscelazione".

In Tabella I sono riportate le composizioni in phr delle prime cinque mescole ottenute secondo i dettami della presente invenzione.

TABELLA I

	E1	E2	E3	E4	E5
1a fase di miscelazione					
E-SBR	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
BR	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Nero di Carbonio	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Silice	--	10,0	10,0	10,0	10,0

Accelerante 1	1,0	1,0	1,0	--	1,0
Antiossidante/antiozonante	2,0	2,0	2,0	2,0	--
2a fase di miscelazione					
Silice	100,0	90,0	90,0	90,0	90,0
Legante silanico	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Accelerante 2	--	--	1,0	1,0	1,0
3a fase di miscelazione					
Ac. stearico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Zolfo	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Accelerante 1	--	--	--	1,0	--
Accelerante 2	1,0	1,0	--	--	--
Antiossidante/antiozonante	--	--	--	--	2,0
ZnO	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

In Tabella II sono riportate le composizioni in phr delle prime tre mescole di confronto.

TABELLA II

1a fase di miscelazione			
	Conf.1	Conf.2	Conf.3
E-SBR	80,0	80,0	80,0
BR	20,0	20,0	20,0
Nero di Carbonio	10,0	10,0	10,0
Silice	80,0	80,0	80,0
Legante silanico	8,0	8,0	8,0
Ac stearico	2	--	--
Accelerante 1	--	--	1,0

Antiossidante/antiozonante	--	--	2,0
2a fase di miscelazione			
Silice	20,0	20,0	20,0
Accelerante 2	--	1,0	1,0
3a fase di miscelazione			
Zolfo	1,5	1,5	1,5
Ac. Stearico	--	2,0	2,0
Antiossidante/antiozonante	2,0	2,0	--
Accelerante 1	1,0	1,0	--
Accelerante 2	1,0	--	--
ZnO	2,0	2,0	2,0

In Tabella III sono riportate le composizioni in phr delle seconde cinque mescole ottenute secondo i dettami della presente invenzione.

TABELLA III

	E6	E7	E8	E9	E10
1a fase di miscelazione					
GOMMA NATURALE	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0
BR	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Nero di Carbonio	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Silice	--	10,0	10,0	10,0	10,0
Accelerante 1	1,0	1,0	1,0	--	1,0
Antiossidante/antiozonante	2,0	2,0	2,0	2,0	--
2a fase di miscelazione					
Nero di Carbonio	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0

Silice	40,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Legante silanico	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Accelerante 2	--	--	1,0	1,0	1,0
3a fase di miscelazione					
Ac. stearico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Zolfo	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Accelerante 1	--	--	--	1,0	--
Accelerante 2	1,0	1,0	--	--	--
Antiossidante/antiozonante	--	--	--	--	2,0
ZnO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

In Tabella IV sono riportate le composizioni in phr delle seconde tre mescole di confronto.

TABELLA IV

1a fase di miscelazione			
	Conf.4	Conf.5	Conf.6
GOMMA NATURALE	70,0	70,0	70,0
BR	30,0	30,0	30,0
Nero di Carbonio	40,0	40,0	40,0
Silice	20,0	20,0	20,0
Legante silanico	4,0	4,0	4,0
Ac stearico	2,0	--	--
Accelerante 1	--	--	1,0
Antiossidante/antiozonante	--	--	2,0
2a fase di miscelazione			
Silice	20,0	20,0	20,0

Accelerante 2	--	1,0	1,0
3a fase di miscelazione			
Zolfo	2,0	2,0	2,0
Ac. Stearico	--	2,0	2,0
Antiossidante/antiozonante	2,0	2,0	--
Accelerante 1	1,0	1,0	--
Accelerante 2	1,0	--	--
ZnO	2,5	2,5	2,5

Nelle Tabelle I-IV:

E-SBR è una base polimerica ottenuta mediante un processo di polimerizzazione in emulsione con un peso molecolare medio compreso rispettivamente tra $800-1500 \times 10^3$ e tra $500-900 \times 10^3$, con un contenuto di stirene compreso tra 20 al 45% e un contenuto di olio compreso tra 0 e 30%;

BR e' una base polimerica costituita da polibutadiene il cui contenuto di 1,4 cis e' almeno pari al 40%;

NR e' una base polimerica costituita da 1,4-cis poliisoprene di origine naturale le cui caratteristiche sono ben note ad un esperto del ramo.

La silice utilizzata è commercializzata con il nome VN3 dalla società EVONIK e presenta un area superficiale di circa $170 \text{ m}^2/\text{g}$;

Il legante silanico utilizzato ha una formula $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ed è commercializzato con il nome SI75 dalla società EVONIK;

Come Accelerante 1 è stato utilizzato il composto mercapto Benzotiazol-disolfuro (indicato con la sigla MBTS);

Come Accelerante 2 è stato utilizzato il composto Difenil-guanidina (indicato con la sigla DPG);

Come Antiossidante/antiozonante è stata utilizzata una miscela composta da una parte di 1,2 di-idro-2,2,4-trimetil chinolina polimerizzata e tre parti di N-1,3-Dimetilbutil-N'-fenil-parafenilen diammina (indicate rispettivamente con le sigle TMQ e 6PPD).

Le mescole riportate nelle Tabelle I e IV sono state sottoposte ad una serie di test per poterne valutare le proprietà legate all'efficacia del legame chimico tra silice e base polimerica.

In particolare, la viscosità è stata misurata in accordo con la norma ISO 289; le proprietà dinamiche sono state misurate in accordo con la norma ISO 4664 (come è noto ad un tecnico del ramo, i valori di $\tan\delta$ a 60°C sono strettamente correlati alla proprietà di resistenza al rotolamento: minore è il valore di $\tan\delta$ a 60°C, migliore risulta la resistenza al rotolamento); le proprietà fisiche sono state misurate in accordo con la norma ASTM D412C; la resistenza all'abrasione è stata misurata in accordo con la norma ISO 4649. Il parametro indicato come "BOUND RUBBER" viene usato comunemente in letteratura come indicatore

dell'interazione chimico-fisica polimero-filler; il test viene eseguito su campioni non vulcanizzati e comunemente si determina la frazione di mescola che non viene solubilizzata dopo trattamento in THF (24 ore a temperatura ambiente).

Nelle Tabelle V e VI sono riportati i risultati ottenuti dai test di cui sopra per le prime cinque mescole ottenute con il metodo della presente invenzione e per le prime tre mescole di confronto. Per la resistenza al rotolamento e per la resistenza all'abrasione, valori sopra 100 sono da considerarsi nella direzione migliorativa. Per una più immediata evidenza dei vantaggi apportati dalle mescole della presente invenzione, i risultati ottenuti dai test sono stati indicizzati sulla base dei risultati ottenuti dalla mescola di confronto Conf.1 che rappresenta la metodologia standard.

TABELLA V

	E1	E2	E3	E4	E5
Viscosità	103	105	107	105	105
Modulo a 300%	105	107	115	110	110
Bound rubber	108	110	120	115	115
Resistenza al rotolamento	105	107	115	110	110
Resistenza all'abrasione	103	105	112	108	108

TABELLA VI

	Conf.1	Conf.2	Conf.3
Viscosità	100	100	100
Modulo a 300%	100	102	102
Bound rubber	100	102	102
Resistenza al rotolamento	100	100	100
Resistenza all'abrasione	100	101	101

Nelle Tabelle VII e VIII sono riportati i risultati ottenuti dai test di cui sopra per le seconde cinque mescole ottenute con il metodo della presente invenzione e per le seconde tre mescole di confronto. Per la resistenza al rotolamento e per la resistenza all'abrasione, valori sopra 100 sono da considerarsi nella direzione migliorativa. Per una più immediata evidenza dei vantaggi apportati dalle mescole della presente invenzione, i risultati ottenuti dai test sono stati indicizzati sulla base dei risultati ottenuti dalla mescola di confronto Conf.4 che rappresenta la metodologia standard.

TABELLA VII

	E6	E7	E8	E9	E10
Viscosità	103	107	110	107	107
Modulo a 300%	103	105	107	103	103
Bound rubber	107	109	118	114	114

Resistenza al rotolamento	105	107	115	110	110
Resistenza all'abrasione	102	104	110	104	104

TABELLA VIII

	Conf.4	Conf.5	Conf.6
Viscosità	100	100	100
Modulo a 300%	100	101	101
Bound rubber	100	102	102
Resistenza al rotolamento	100	100	100
Resistenza all'abrasione	100	101	101

Come appare evidente da un confronto dei dati riportati nelle Tabelle VI-VIII le mescole realizzate con il metodo della presente invenzione presentano una migliore resistenza al rotolamento e una migliore resistenza all'abrasione, il che è indice di una migliore interazione della silice con la base polimerica.

In particolare, i dati relativi alle mescole Conf.2, Conf.3, Conf.5 e Conf.6 dimostrano che il semplice spostamento dell'acido stearico nella fase finale di miscelazione o il semplice spostamento degli acceleranti di vulcanizzazione e degli antiossidanti nella prima fase di miscelazione non è sufficiente a garantire i vantaggi che

invece si ottengono con le mescole della presente invenzione.

Inoltre, va anche evidenziato come l'utilizzo di un secondo accelerante di vulcanizzazione nella seconda fase di miscelazione anziché nella fase finale di miscelazione riesca a garantire un ulteriore miglioramento delle caratteristiche legate all'interazione tra silice e base polimerica.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la realizzazione di mescole in gomma in cui la base polimerica utilizzata sia almeno in parte derivante da processo di polimerizzazione in emulsione e/o contenga gomma naturale; detto metodo essendo caratterizzato dal fatto di comprendere una fase preliminare di miscelazione in cui, in assenza di legante silanico, vengono miscelati tra loro la base polimerica e almeno un composto nucleofilo, una fase successiva di miscelazione in cui silice e legante silanico sono aggiunti alla mescola proveniente dalla fase preliminare di miscelazione.

2. Metodo per la realizzazione di mescole in gomma secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto almeno un composto nucleofilo è scelto tra gli acceleranti di vulcanizzazione e gli agenti antiossidanti/antiozonanti.

3. Metodo per la realizzazione di mescole in gomma secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto di comprendere una fase finale di miscelazione in cui acido stearico e un sistema di vulcanizzazione sono aggiunti alla mescola in preparazione.

4. Metodo per la realizzazione di mescole in gomma secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il composto nucleofilo è

aggiunto in mescola in una quantità compresa tra 0,1 e 10,0 phr.

5. Metodo per la realizzazione di mescole in gomma secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il composto nucleofilo è una miscela costituita da 0,6 a 5 phr di un accelerante di vulcanizzazione e da 0,1 a 5 phr di un composto antiossidante/antiozonante.

6. Metodo per la realizzazione di mescole in gomma secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che l'accelerante di vulcanizzazione è compreso nel gruppo composto da ammine, disolfidi, guanidine, tiourea e suoi derivati, tiazoli, tiourami, sulfenammidi, ditiocarbamati, ditiofosfati e xantati.

7. Metodo per la realizzazione di mescole in gomma secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che l'accelerante di vulcanizzazione è compreso nel gruppo composto da benzotiazil-cicloesil-sulfenammide (CBS), N-terz-butil-2-benzotiazilsulfenammide (TBBS), 2-mercaptobenzotiazolo (MBT), sali di zinco del 2-mercaptobenzotiazolo (ZMBT), benzotiazil-2dicicloesil sulfenammide (DCBS), difenilguanidina (DPG), Trifenilguanidina (TPG), difenil tiourea (DPTU), benzotiazol disolfuro (MBTS), esametilentetrammina (HMT),

tetrabenziltiouramdisolfuro (TBzTD) e loro miscele.

8. Metodo per la realizzazione di mescole in gomma secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il composto antiossidante/antiozonante è compreso nel gruppo composto da Chinoline, Fenilendiammine e loro derivati, Fenoli e loro derivati e loro miscele.

9. Metodo per la realizzazione di mescole in gomma secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che il composto antiossidante/antiozonante è compreso nel gruppo composto da 1,2 di-idro-2,2,4-trimetil chinolina polimerizzata (TMQ) e N-1,3-Dimetilbutil-N'-fenil-parafenilen diammina (6PPD) e loro miscele.

10. Metodo per la realizzazione di mescole in gomma secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che parte della silice è aggiunta in detta fase preliminare di miscelazione.

11. Metodo per la realizzazione di mescole in gomma secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che un accelerante di vulcanizzazione è aggiunto alla mescola in detta fase successiva di miscelazione unitamente alla silice e al legante silanico.

12. Metodo per la realizzazione di mescole in gomma per pneumatici secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detta fase successiva di miscelazione viene interrotta ad una temperatura compresa

tra 160 e 180 °C.

13. Mescola in gomma ottenuta con il metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti.

14. Porzione di pneumatico realizzata con la mescola secondo la rivendicazione 13.

15. Pneumatico comprendente almeno una porzione secondo la rivendicazione 14.

p.i.: BRIDGESTONE CORPORATION

Elena CERBARO