

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **89400297.1**

⑤① Int. Cl.⁴: **A 63 C 5/12**
C 08 L 77/12

㉔ Date de dépôt: **02.02.89**

③① Priorité: **09.02.88 FR 8801519**

④③ Date de publication de la demande:
16.08.89 Bulletin 89/33

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **ATOCHEM**
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10
F-92800 Puteaux (FR)

⑦② Inventeur: **Vuachet, Michel**
18 rue Louis Pergaud
F-69500 Bron (FR)

Huet, Jean-Marie
16 rue du Petit Pont St. Etienne du Vauvray
F-27430 St Etienne du Vauvray (FR)

⑤④ **Semelles de ski, leur procédé de fabrication et skis équipés de ces semelles.**

⑤⑦ La présente demande concerne des semelles de ski à absorption de fart améliorée de façon durable, leur procédé de fabrication, ainsi que des skis équipés de ces semelles.

Ces semelles sont constituées, d'une feuille ou d'un film en matière polymère thermoplastique à base d'un mélange intime d'une ou plusieurs polyoléfines et d'un ou plusieurs polyétherestaramides.

Description

SEMELLES DE SKI, LEUR PROCEDE DE FABRICATION ET SKIS EQUIPES DE CES SEMELLES

La présente invention concerne une semelle de ski c'est-à-dire la partie inférieure du ski en contact avec la neige et sur laquelle repose le ski ainsi que le skieur.

La semelle de ski selon l'invention présente une excellente aptitude à absorber les farts et à les retenir durablement.

Les semelles de ski se présentent en général sous forme d'une feuille ou d'un film d'épaisseur comprise entre 0,5 et 2 mm. Elles sont en matière plastique polyoléfinique et préférentiellement à base de polyéthylène de haute densité (PEHD), et/ou de haute masse moléculaire (masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 150.000 et 450.000) que l'on peut mesurer par chromatographie par perméation de gel.

De telles semelles sont réalisées selon une technique d'extrusion classique. Or les propriétés de résistance aux chocs, l'affinité tinctoriale et la faculté à absorber les farts (corps gras de type paraffine) ne sont pas très satisfaisantes voire même insuffisantes pour les besoins spécifiques d'une semelle de ski.

C'est pourquoi on a tenté d'améliorer les qualités spécifiques des polyéthylènes des semelles de ski en modifiant leur structure soit par incorporation d'additifs soit par traitement avec un agent favorisant la porosité des PEHD.

Dans le brevet américain publié sous le n° 3.075.948, on a décrit le greffage d'une polyoléfine (et notamment d'un polyéthylène) avec un silane.

Dans le brevet français publié sous le n° 2.478.877, on a proposé de rectifier la surface de glisse en incorporant au PEHD une substance soluble dans des liquides non aqueux avant extrusion puis mise en forme de feuille ou de film.

On utilise également du PEHD de très haute masse moléculaire (masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 300.000 et 8.000.000) pour fabriquer des semelles de ski de haute compétition. Ces semelles sont obtenues par frittage, technique beaucoup plus onéreuse que l'extrusion.

Dans le brevet autrichien publié sous le n° 332.273, on a décrit un procédé d'obtention d'une semelle de ski en PEHD fritté.

La semelle de ski, objet de la présente invention, comprend une feuille ou un film en matière polymère thermoplastique à base d'un mélange intime de une ou plusieurs polyoléfines et de un ou plusieurs polyétheresteramides.

Les propriétés que possède une telle semelle de ski sont, notamment :

- une excellente faculté à absorber les farts et à les retenir de façon durable,
- un glissement de très bonne qualité dû à un bas coefficient de frottement,
- une bonne résistance aux chocs et à l'abrasion,
- une bonne aptitude au collage sur l'ébauche du ski,
- une affinité tinctoriale particulièrement bonne ainsi que des propriétés d'antistatisme à basse température,

- une transparence ou une translucidité telle que l'on peut distinguer tout à fait clairement l'ébauche du ski à travers la semelle éventuellement revêtue d'inscriptions diverses telles que dessins, marques...

Comme indiqué plus haut, la semelle de ski selon l'invention est constituée d'un matériau polymère thermoplastique à base d'une ou plusieurs polyoléfines et d'un ou plusieurs polyétheresteramides, et pouvant contenir divers additifs, charges...

Par polyétheresteramides, on entend aussi bien les polyétheresteramides statistiques (c'est-à-dire formés par l'enchaînement aléatoire des divers constituants monomères) que les polyétheresteramides séquencés c'est-à-dire formés de blocs présentant une certaine longueur de chaîne de leurs divers constituants.

Les polyétheresteramides sont le produit de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que entre autres :

. séquences polyamides à fins de chaîne dicarboxyliques avec des séquences polyétherdiols.

De tels produits ont été décrits par exemple dans les brevets français n° 74 18913 et 77 26678 dont le contenu doit être ajouté à la présente description.

La masse moléculaire moyenne en nombre de ces séquences polyamides est généralement comprise entre 500 et 10 000 et plus particulièrement entre 600 et 5 000. Les séquences polyamides des polyétheresteramides sont formées de préférence de polyamide 6, 6.6, 6.12, 11 ou 12 (PA-6, PA-6.6, PA-6.12, PA-11, PA-12) ou de copolyamides résultant de la polycondensation de leurs monomères.

La masse moléculaire moyenne en nombre des polyéthers est comprise généralement entre 200 et 6 000 et plus particulièrement entre 600 et 3 000.

Les séquences polyéthers consistent de préférence en polytétraméthylène glycol (PTMG), polypropylène glycol (PPG), ou polyéthylène glycol (PEG).

La viscosité inhérente des polyétheresteramides est avantageusement comprise entre 0,8 et 2,05.

La viscosité inhérente est mesurée dans le métacrésol à 20° C avec une concentration initiale de 0,5 g pour 100 g de métacrésol. Elle est exprimée en dl·g⁻¹.

Les polyétheresteramides selon l'invention peuvent être formés de 5 à 85 % en poids de polyéther, et de 95 à 15 % en poids de polyamide, et de préférence de 30 à 80 % en poids de polyéther et de 70 à 20 % en poids de polyamide.

La ou les polyoléfines utilisées pour la semelle de ski, objet de la présente invention consistent en polypropylène (PP), polyéthylène (PE), leurs mélanges ou copolymères, mais est de préférence le polyéthylène.

Suivant un mode de réalisation préféré de l'invention, la ou les polyoléfine(s) sont de masse moléculaire élevée.

La masse moléculaire moyenne en nombre des

polyoléfines préférées peut être comprise entre 100 000 et 500 000, et de préférence entre 150 000 et 400 000.

Le mélange de matériau polymère thermoplastique constituant la semelle de ski de l'invention peut contenir de 50 à 99 % en poids de polyoléfine(s) et de 50 à 1 % en poids de polyétherestera-mide(s) et de préférence, il contient de 60 à 90 % en poids de polyoléfine(s) et de 40 à 10 % de polyétherestera-mide(s).

Le mélange peut éventuellement contenir par exemple jusqu'à 70 % de charges organiques ou minérales, fibreuses ou pulvérulentes.

Des mélanges similaires ont été décrits dans le brevet français publié sous le n° 2 519 012.

A titre d'exemple de charges, on peut citer notamment la silice, l'oxyde de titane, les fibres de verre, de carbone.

Le mélange peut également contenir divers additifs tels que agents anti-UV, agents démoulants, modifiants choc, farts...

Pour améliorer la compatibilité des différents constituants du mélange, on peut en outre incorporer un agent émulseur.

Comme agent émulseur, on peut choisir par exemple le polypropylène maléisé.

En général, on incorpore au mélange de 1 à 5 % en poids d'agent émulseur.

La présence d'agent émulseur n'est pas nécessaire. Cependant, elle est particulièrement recommandée lorsque la proportion de polyétherestera-mide dans le mélange est supérieure ou égale à 20 % en poids.

La fabrication des semelles de ski selon l'invention et en particulier la mise en forme de feuille ou de film du mélange décrit ci-dessus peut s'effectuer selon tout procédé d'extrusion connu. Avant l'extrusion du mélange proprement dite, il est en outre nécessaire de mélanger intimement lesdits constituants de la semelle.

Il est possible d'opérer par mélange mécanique des constituants de la semelle avant introduction dans la trémie de l'extrudeuse.

On peut également mélanger les matières premières constituant le mélange intime décrit précédemment sous forme pulvérulente ou granulaire et ensuite traiter le mélange à l'état fondu dans une extrudeuse mono-ou double vis, ou dans un appareil de malaxage ou dans un appareil de calandrage. Cette technique assure une meilleure homogénéité du mélange.

Une fois les constituants de la semelle intimement mélangés, on peut procéder à l'extrusion proprement dite. On peut utiliser tout type d'extrudeuse mono ou double vis.

Les techniques d'extrusion préférées sont soit l'extrusion-plaxage, soit l'extrusion-calandrage à plat.

On obtient ainsi une feuille ou un film du mélange décrit précédemment d'épaisseur comprise entre 0,5 et 2 mm, et de préférence comprise entre 0,9 et 1,4 mm.

Une variante du procédé de fabrication de semelle de ski selon l'invention consiste à incorporer au mélange constituant la semelle tout ou partie des

farts avant l'extrusion. On obtient ainsi une semelle plus ou moins auto-fartée c'est-à-dire que le fartage du ski muni de sa semelle ne sera plus nécessaire.

La technique de l'auto-fartage présente les avantages suivants :

- la semelle peut absorber une plus grande quantité de farts.

- les farts étant intégrés à la structure de la semelle, ils sont maintenus de façon permanente à cette structure et le ski est farté une fois pour toutes.

Sous la dénomination farts, on entend à la fois les farts de glisse, utilisés plus spécifiquement pour les skis de descente et les farts de retenue, plus spécifiquement employés pour les skis de fond.

Les farts dits de glisse ont en général pour fonction principale d'améliorer le glissement du ski sur la neige en diminuant de façon non négligeable le coefficient de frottement de ladite semelle.

Les farts dits de retenue ont principalement une fonction anti-recul : les cristaux de neige peuvent pénétrer dans la couche superficielle de fart et ils donnent ainsi à la semelle les propriétés d'ancrage nécessaire à un bon maintien du ski sur la neige, lui évitant de glisser dans un sens non désiré par le skieur.

Le collage de la semelle sur l'ébauche de ski peut se faire selon un procédé connu. A titre d'exemple, on peut opérer par flammage : on chauffe le film ou la feuille et on l'applique avec une pression sur l'ébauche de ski.

La présente invention s'applique également de façon avantageuse à la réalisation et à l'utilisation d'une feuille ou un film à base d'un ou plusieurs polyétherestera-mides et d'une ou plusieurs polyoléfines tel que décrits précédemment comme surface de glissement d'objets ayant pour fonction de glisser sur une surface liquide ou solide telle que eau, neige, herbe...

A titre d'exemple de tels objets, on peut citer la luge, le traineau, la planche à voile, la planche de surf. Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1

A - CONSTITUANTS

La composition de la semelle de ski comprend en poids :

- | | |
|--|----------|
| - polyéthylène haute densité (PEHD) | 90 parts |
| (copolymère éthylène-butène contenant 2 à 3 % de butène de $\overline{M}_n = 150\ 000$) | |
| - polyétherestera-mide | 10 parts |
| (résultant de la copolycondensation de séquences PA-12 de $\overline{M}_n = 600$ et de séquences polyéthers (PTMG) de $\overline{M}_n = 2000$). | |

B - MISE EN OEUVRE

On procède au mélange mécanique des granulés des constituants décrits en 1.A. On introduit ensuite le mélange ainsi obtenu dans une extrudeuse mono vis dont la vitesse de rotation de la vis est de 100

tours/mn. Dans l'extrudeuse, l'ensemble est porté à une température comprise entre 225 et 230° C.

On obtient en sortie de filière, une feuille continue de 1,2 mm d'épaisseur et de 105 mm de largeur (ECHANTILLON 1).

A titre de comparaison, on extrude du PEHD seul dans les mêmes conditions que ci-dessus afin d'obtenir une feuille continue de 1,2 mm d'épaisseur et de 105 mm de largeur (ECHANTILLON 2).

Pour connaître les caractéristiques des feuilles des ECHANTILLONS 1 et 2, on détermine l'énergie superficielle libre γ_s des surfaces des feuilles des ECHANTILLONS 1 et 2 ainsi que ses 2 composantes : γ_s^d et γ_s^p .

L'énergie superficielle libre de la surface d'un solide est la somme de la composante γ_s^d (contribution des forces dispersives de London) et de la composante γ_s^p (contribution des forces non dispersives : forces polaires et autres forces) $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$.

Pour cela, on mesure l'angle de raccordement θ que fait une goutte de liquide standard déposée sur une face maintenue horizontale des feuilles des ECHANTILLONS 1 et 2.

La méthode de mesure de l'angle de raccordement est exposée dans l'article de W.D. WARKINS, The Physical Chemistry of Surface Films, p 41. Reinhold Pub. Corp. 1952.

Les mesures d'angles de raccordement sont effectuées à 25° C successivement sur les 2 faces des échantillons.

Les liquides standards utilisés sont :

- le diodométhane, l' α -bromonaphtalène (liquides peu polaires)
- l'eau, le formamide (liquides polaires)

On dépose une goutte de 1 à 5 μ l de liquide standard sur la face maintenue horizontale de la feuille.

30 secondes à 2 minutes après dépôt de la goutte sur la surface horizontale de la feuille, on mesure l'angle de raccordement θ que fait la goutte avec la surface horizontale sur laquelle elle a été déposée.

Une fois l'angle de raccordement mesuré, on utilise la méthode de W. RABEL - Farbe and Lack - 77 Jahrg - n° 10 - 997-1006-1971 pour calculer γ_s^d , γ_s^p et γ_s .

Les résultats sont réunis dans le Tableau I. γ_s^d , γ_s^p et γ_s sont exprimées en m N.m⁻¹. La précision des mesures est de ± 1 m N.m⁻¹.

On ne note pas de différence significative entre les 2 faces des ECHANTILLONS 1 et 2.

Les caractéristiques physiques des ECHANTILLONS 1 et 2 sont très différentes : l'ECHANTILLON 1 (mélange de PEHD et de polyétherestamide) présente une énergie superficielle libre de 39 % supérieure à celle de l'ECHANTILLON 2 (PEHD seul). La contribution polaire est égale à 6,7 m N.m⁻¹ pour l'ECHANTILLON 1 alors qu'elle est nulle pour l'ECHANTILLON 2.

TABLEAU I

	Energie superficielle libre γ_s (mN.m ⁻¹)	Contribution dispersive γ_s^d (mN.m ⁻¹)	Contribution polaire γ_s^p (mN.m ⁻¹)
ENCHANTILLON 1	45,4	38,7	6,7
ENCHANTILLON 2	32,7	32,7	0

EXEMPLE 2

A - CONSTITUANTS

La composition de la semelle comprend en poids :

- PEHD 80 parts
(homopolymère de propylène de Mn = 300 000)
- polyétherestamide 20 parts
(obtenu par copolycondensation de séquences PA - 12 de $\overline{Mn}$ = 850 et de séquences polyéthers (PTMG) de $\overline{Mn}$ = 2000.)

B - MISE EN OEUVRE

Dans une extrudeuse double vis WERNER PFLEIDERER de type ZSK 30, on mélange à l'état fondu la composition décrite en A.

L'ensemble est porté à 230° C, la vitesse de rotation de la vis est de 150 tours/mn et le débit de la matière est de 17 kg/h.

On obtient des granulés que l'on extrude dans des conditions identiques à celles de l'EXEMPLE 1 afin d'obtenir une feuille continue de 1,2 mm d'épaisseur et de 105 mm de largeur.

A titre comparatif, on extrude du PEHD seul (dont les caractéristiques sont celles décrites en 2.A) dans les mêmes conditions afin d'obtenir une feuille continue de PEHD de 1,2 mm d'épaisseur et de 105 mm de largeur.

Les feuilles ainsi réalisées sont aptes à être collées sur une ébauche de ski et le ski ainsi réalisé peut alors subir un fartage.

EXEMPLE 3

Au mélange de PEHD et de polyétherestamide réalisé à l'état fondu et décrit l'EXEMPLE 2, on ajoute quelques parties en poids de fart du commerce. On extrude ce mélange ainsi obtenu dans les mêmes conditions qu'en 2.B.

On obtient une feuille continue dite "auto-fartée" que l'on peut coller sur l'ébauche de ski.

Selon la quantité de fart introduite comme ci-dessus dans la structure de la semelle, un fartage ultérieur peut ne pas être nécessaire.

Revendications

1. Semelle de ski comprenant une feuille ou un film en matière polymère thermoplastique, caractérisée en ce que ladite matière polymère thermoplastique est à base d'un mélange intime d'une ou plusieurs polyoléfines et d'un ou plusieurs polyétheresteramides. 5
2. Semelle de ski selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ou les polyétheresteramides sont des polyétheresteramides statistiques. 10
3. Semelle de ski selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ou les polyétheresteramides consistent en les produits de la copoly-condensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que :
 . séquences polyamides à fins de chaîne dicarboxyliques avec des séquences polyétherdiols. 15
4. Semelle de ski selon la revendication 3 caractérisée en ce que les séquences polyamides des polyétheresteramides sont formées de préférence de polyamide 6, 11, 6.6, 6.12, ou 12 (PA-6, PA-11, PA-6.6, PA-6.12, PA-12- ou de copolyamide résultant de la copolycondensation de leurs monomères. 20
5. Semelle de ski selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4 caractérisée en ce que la masse moléculaire moyenne en nombre de ces séquences polyamides est comprise entre 500 et 10 000 et plus particulièrement entre 600 et 5 000. 25
6. Semelle de ski selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que les séquences polyéthers consistent en polytétraméthylène glycol (PTMG), polypropylène glycol (PPG) ou polyéthylène glycol (PEG). 30
7. Semelle de ski selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la masse moléculaire moyenne en nombre des polyéthers est comprise entre 200 et 6 000 et plus particulièrement entre 600 et 3 000. 35
8. Semelle de ski selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le polyétheresteramide précité est formé de 5 à 85 % et plus particulièrement de 30 à 80 % de polyéther et de 95 à 15 % et de préférence 70 à 20 % de polyamide. 40
9. Semelle de ski selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la ou les polyoléfines consistent en polypropylène, polyéthylène, leurs mélanges ou leurs copolymères. 45
10. Semelle de ski selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisée en ce que la polyoléfine est un polyéthylène de haute densité et de masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 100 000 et 500.000, et de préférence compris entre 150.000 et 400.000. 50

11. Semelle de ski selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ledit mélange est formé de 50 à 99 % en poids de polyoléfine(s) et de 50 à 1 % en poids de polyétheresteramide(s).

12. Semelle de ski selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ledit mélange est formé de 60 à 90 % en poids de polyoléfine et de 40 à 10 % en poids de polyétheresteramide.

13. Semelle de ski selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 caractérisée en ce qu'elle contient une charge organique ou minérale, fibreuse ou pulvérulente et/ou des additifs tels que agents anti-UV, agents démoulants, des agents émulseurs.

14. Semelle de ski, selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'on incorpore au mélange constituant la semelle tout ou partie des farts avant son extrusion et sa mise en forme de film ou de feuille.

15. Procédé de fabrication d'une semelle de ski définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'on réalise préalablement un mélange intime des constituants de la semelle ; puis on extrude ledit mélange sous forme d'une feuille ou d'un film.

16. Ski dont la partie inférieure ou semelle est telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13.

17. Surface assurant le glissement d'objet servant à glisser sur une surface liquide ou solide constituée d'un film, d'une feuille ayant des caractéristiques identiques à celles de la semelle de ski définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13.



EP 89 40 0297

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	FR-A-2 519 012 (ATO CHIMIE) * page 1, lignes 4-28; page 2, ligne 4 - page 3, ligne 23; revendications 1-13 * ---	1-17	A 63 C 5/12 C 08 L 77/12
Y	FR-A-2 564 737 (BLIZZARD GMBH) * revendication 1; page 6, lignes 5-14 * ---	1,16	
Y	KAUTSCHUK & GUMMI. KUNSTSTOFFE vol. 34, no. 12, 1981, pages 1048-1050; "Polyether-Block-Amide (PEBA) - Eine neue Generation thermoplastischer Elastomere" * document en entier * ---	1,16	
A	DE-A-1 811 071 (REALVERBUND) * revendication * -----	1,16	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			A 63 C 5/00 C 08 L 77/00
Lieu de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 20-04-1989	Examineur IDEZ C.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			