



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 459 347 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

49 Date de publication de fascicule du brevet: **21.09.94** 51 Int. Cl.⁵: **A63C 5/12, B32B 25/14**

21 Numéro de dépôt: **91108573.6**

22 Date de dépôt: **27.05.91**

54 **Ski et éléments de ski.**

30 Priorité: **01.06.90 FR 9007044**

43 Date de publication de la demande:
04.12.91 Bulletin 91/49

45 Mention de la délivrance du brevet:
21.09.94 Bulletin 94/38

84 Etats contractants désignés:
AT DE

56 Documents cités:
EP-A- 0 214 747
DE-A- 3 003 537
FR-A- 2 596 286

73 Titulaire: **SALOMON S.A.**
Metz-Tessy
F-74370 Pringy (FR)

72 Inventeur: **Recher, Gilles**
12 Chemin de la Toison d'Or
F-59700 Marcq en Bareuil (FR)

EP 0 459 347 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention a pour objet des skis destinés à être utilisés sur la neige et notamment des éléments entrant dans la constitution de skis. Ces éléments ont pour particularité d'être une composition d'élastomère(s) thermoplastique(s) (TPE) à base de polyamide et de polyoléfine(s) modifiée(s).

Dans la demande de brevet FR 2 523 143, on a décrit des compositions contenant des copolymères à base d'éthylène (au moins 35 % en poids) et d'au moins un ester vinylique et contenant de 0,5 à 20 % d'un copolyétheresteramide qui sont utilisables comme adhésifs thermofusibles (hot-melts).

Dans la demande de brevet J 62-84141, on a décrit des compositions de résines préparées par mélange à l'état fondu de 100 parties en poids de polyétheresteramide et de 3 à 50 parties en poids d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle greffé chlorure de vinyle.

Dans la demande de brevet européenne n° 312 968, on a décrit l'utilisation de films de collage "hot melt" pour l'assemblage d'éléments de la structure d'un ski. Ces films sont principalement constitués d'un polymère thermoplastique et d'un promoteur d'adhésion tel qu'un silane ou une résine époxyde.

Le but de l'invention est principalement de réaliser un ski dont certains éléments, du fait de leur composition, possèdent des propriétés mécaniques et de vieillissement élevées, une excellente aptitude au moulage, au collage et à la décoration.

Le ski selon l'invention est réalisé par l'assemblage de plusieurs éléments et se caractérise par le fait qu'au moins un élément de cet assemblage est constitué en partie au moins d'une composition comprenant

- 20 :
- * au moins un élastomère thermoplastique à base de polyamide,
 - * au moins une polyoléfine modifiée choisie parmi les copolymères statistiques ou séquencés à base de polyoléfine comprenant :
 - au moins un comonomère choisi parmi les esters vinyliques d'acide carboxylique saturé, les acides mono et di-carboxyliques insaturés, leurs esters, sels, les anhydrides d'acides dicarboxylique, saturés ou non ;

L'oléfine représentant au moins 50 % et de préférence au moins 60 % du poids total du copolymère à base de polyoléfine.

Selon un mode voisin du mode précédent, la composition comprend :

- * au moins un élastomère thermoplastique à base de polyamide,
- * au moins une polyoléfine modifiée choisie parmi les copolymères blocs à base de styrène contenant de 0,2 à 0,8 % en poids d'anhydre maléique.

Les élastomères thermoplastiques ou TPE à base de polyamide peuvent être des copolymères statistiques ou séquencés.

Les copolymères statistiques à base de polyamide sont formés par l'enchaînement aléatoire des divers constituants (monomères et/ou prépolymères) tandis que les copolymères séquencés ou blocs préférés par la demanderesse, sont formés à partir de blocs présentant une certaine longueur de chaîne de leurs divers constituants.

Les copolymères à base de polyamide sont soit des polyesteramides, soit des polyétheramides.

Les polyétheramides séquencés ou polyéther bloc amides peuvent notamment résulter de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autre :

- a) Séquences polyamides à bouts de chaînes diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.
- b) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylènes alpha, oméga dihydroxylées aliphatiques appelées polyétherdiols.
- c) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, appelés polyétheresteramides, particulièrement préférés par la demanderesse.

La composition et la fabrication de tels polyétheresteramides ont été décrites dans les brevets français n° 2 273 021 et 2 401 947 notamment.

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 aliphatique et/ou de polyamide amorphe ou de copolyamide 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 le plus souvent en polytétraméthylène glycol (PTMG), polyéthylène glycol (PEG) et/ou de polypropylène glycol (PPG).

La viscosité inhérente des polyétheresteramides est avantageusement comprise entre 0,8 et 2,05. Elle est mesurée dans le métacrésol à 20 °C avec une concentration initiale de 0,5 g de polymère pour 100 g de métacrésol.

Les polyétheresteramides 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 85 % en poids de polyéther et de 70 à 15 % en poids de polyamide.

Les polyétheresteramides préférés par la demanderesse sont ceux dont les séquences polyamides sont essentiellement constituées de PA-11, 12 et/ou 12.12 et lorsque l'on recherche une composition ayant des propriétés antistatiques, on utilise de préférence des polyétheresteramides dont les séquences polyéthers sont essentiellement constituées de polyéthylène glycol (PEG).

Par polyoléfines modifiées, on entend des copolymères comprenant :

- un monomère d'éthylène ou d' α -oléfine ou éventuellement de dioléfine.
- au moins un comonomère choisi parmi les esters vinyliques d'acide carboxylique saturé, les acides mono- et di-carboxyliques insaturés, leurs esters, sels, les anhydrides d'acides dicarboxyliques saturés ou non.

Les copolymères à base de polyoléfine peuvent être polymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure linéaire ou ramifiée, pour les polyoléfines modifiées selon l'invention.

A titre d'exemple, on peut citer :

- * les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), maléisés ou non, particulièrement, préférés par la demanderesse, (l'anhydride maléique pouvant être greffé ou terpolymérisé) contenant de 2 à 40 % en poids d'acétate de vinyle, de 0 à 0,5 % en poids d'anhydride maléique greffé ou de 0 à 10 % en poids d'anhydride maléique terpolymérisé par rapport au poids total du copolymère
- * les copolymères d'éthylène et d'acide (méth)acrylique contenant de 2 à 40 % en poids d'acide par rapport au poids total du copolymère
- * les copolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et éventuellement d'acide (méth)acrylique et/ou de (méth)acrylate d'alkyle (tel que le méthacrylate de glycidyle) contenant de 2 à 40 % en poids d'acétate de vinyle et de 0 à 9 % en poids d'acide (méth)acrylique et/ou de (méth)acrylate d'alkyle
- * les copolymères d'éthylène, de (méth)acrylate d'alkyle (tel que acrylate de méthyle, éthyle, N-butyle) et de préférence d'anhydride maléique contenant de 2 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle et de 0 à 8 % en poids d'anhydride par rapport au poids total du copolymère

Par polyoléfines modifiées, on entend également les copolymères blocs à base de styrène et notamment ceux constitués de séquences de polystyrène et séquences de polybutadiène (SBS), de séquences de polystyrène et de séquences de polyisoprène (SIS), de séquences de polystyrène et de poly(éthylène-butylène) (SEBS) contenant de 0,2 à 0,8 % en poids d'anhydride maléique et de 30 à 55 % de styrène pour les SBS de 15 à 25 % pour les SIS et de 13 à 32 % pour les SEBS.

Aux compositions décrites ci-dessus, on peut incorporer divers autres constituants, tels que des charges, des pigments ou colorants, divers additifs.

A titre d'exemple de charges, on peut citer les fibres de verre, de carbone, aramides, le talc, la silice, le kaolin, les billes et fibres de verre, les céramiques, les charges métalliques, les sels et les oxydes métalliques, tels que poudre d'aluminium, carbonates de calcium et de manganèse, poudre de ferrite, oxyde de titane.

En général, on peut incorporer jusqu'à 50 % et de préférence jusqu'à 40 % en poids de charges par rapport aux compositions d'élastomère(s) thermoplastique(s) et de polyoléfine(s) modifiée(s) proprement dites.

A titre d'exemple d'additifs, on peut citer des agents anti-UV, des agents démoulants, des modifiants choc.

Les compositions peuvent notamment être préparées par compoundage ; les constituants, le plus souvent sous forme de granulés de diamètre moyen inférieur à 5 mm, sont mélangés à l'état fondu en général dans un malaxeur à une température comprise entre 190 et 250 °C.

En raison de leur mise en oeuvre aisée, de leurs bonnes propriétés mécaniques (notamment résistance au choc à froid, à l'abrasion, résistance à la déchirure...), de leur stabilité dimensionnelle entre -20 et 60 °C, de leur bon comportement au vieillissement ainsi que de leur excellente aptitude au collage et à la décoration, les compositions selon l'invention peuvent être utilisées sous des formes très diverses (pièces moulées ou extrudées, films, feuilles, fibres) seules ou pour la réalisation d'objets complexes ou composites : pièces surmoulées, films coextrudés.

Les pièces moulées ou extrudées peuvent être obtenues selon les techniques connues de moulage et d'extrusion, les températures de mise en oeuvre étant d'une manière générale similaires à celles du compoundage des constituants des compositions selon l'invention ($\pm 20^\circ\text{C}$ en général).

Les éléments entrant dans la composition du ski comprennent notamment les films ou feuilles de collage à partir des compositions. Ils peuvent être obtenus selon tout procédé d'extrusion connu tel que l'extrusion-calandrage à plat, l'extrusion-plaxage, l'extrusion-soufflage, la température d'extrusion étant en général comprise entre 190 et 250°C .

Selon Modern Plastics Encyclopedia, on réserve le terme "film" à des objets de section plane dont l'épaisseur est inférieure à $250\text{ }\mu\text{m}$ et le terme "feuille" à des objets d'épaisseur supérieure et pouvant atteindre plusieurs mm, mais dans tout ce qui suit et pour des raisons de simplification, on pourra utiliser l'un ou l'autre des termes pour désigner simultanément films et feuilles.

Les films obtenus à partir des compositions peuvent être utilisés tels quels mais peuvent également intervenir dans la fabrication de films multicouches obtenus par exemple par co-extrusion, contre-collage à chaud.

Les films multicouches particulièrement préférés par la demanderesse comprennent :

- une couche de polyamide aliphatique (tel que PA-6, PA-6.6, PA-11, PA-12, PA-12.12), de polyamide amorphe, d'élastomère thermoplastique à base de polyamide et/ou de copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique (EVOH)
- une couche de composition selon l'invention.

Le procédé de fabrication de ces matériaux composites peut se dérouler en 2 étapes :

On procède d'abord à la co-extrusion du film bi-couche puis on le colle à chaud du côté de la couche de composition selon l'invention, sur le support en matière synthétique par exemple, par formage à chaud ou thermoformage.

Ces matériaux composites peuvent être décorés selon la méthode d'impression de transfert d'encre sublimables et notamment selon les procédés décrits dans la demande de brevet FR 2 596 286. La décoration de ces matériaux peut également être mise en oeuvre selon d'autres techniques telles que par sérigraphie, peinture ou vernissage, transfert à chaud, tampographie, jet d'encre, marquage-laser, étant entendu que les techniques de décoration peuvent s'appliquer aux compositions selon l'invention sous n'importe quelle forme (film, pièces moulées, fibres...)

Ces films peuvent être collés sur des pièces rigides du ski et notamment sur des pièces métalliques servant de renfort (telles que des câbles, tôles) ou sur des pièces en bois ainsi que sur des matériaux synthétiques de préférence à base de, recouverts ou imprégnés de résine(s) époxyde(s) et/ou polyester(s).

Les matériaux composites constitués du film bi-couche décrit ci-dessus et d'un support imprégné de résine(s) époxyde(s) et/ou polyester(s), et/ou polyuréthane(s), éventuellement décorés sont particulièrement adaptés pour la réalisation de dessus de ski selon l'invention.

Les compositions sous forme de films mono-couche peuvent également servir de liant de co-extrusion pour films multicouches permettant de faire adhérer des couches dont le collage est difficile voire impossible.

A titre d'exemple, on peut citer l'utilisation de films de composition selon l'invention comme liant de co-extrusion d'un film à base de polycarbonate (PC) d'une part et d'un film à base de copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique (EVOH) d'autre part.

Les modes de réalisation décrits ci-après d'une manière détaillée seront mieux compris en regard des figures annexées dont ;

- la figure 1 représente une vue en coupe transversale d'un exemple d'une structure détaillée de ski ;
- la figure 2 représente une vue en coupe transversale d'un ski dont la structure a été simplifiée selon un mode de réalisation particulier de l'invention;
- la figure 3 représente une vue en coupe transversale détaillée d'un ski d'un autre mode de réalisation particulier ;
- la figure 4 représente une vue éclatée en perspective d'un ski ;
- la figure 5 représente une vue en coupe transversale d'un ski selon un dernier mode de réalisation.

Comme on peut le voir sur la figure 1, un ski est généralement constitué de l'assemblage de plusieurs éléments réalisant indépendamment les fonctions nécessaires telles que la tenue mécanique, la protection, la glisse, etc...

Ainsi, les skis modernes présentent généralement un ensemble rassemblant les éléments dits "mécaniques" qui sont notamment un noyau 3, des éléments inférieurs et supérieurs de renfort mécanique 4, des carrres 5 et une semelle 1, ou surface de glissement et un ensemble supérieur de décoration et de protection 2 constitué d'une ou plusieurs couches s'étendant ou pas latéralement le long des chants du ski.

La figure 2 illustre un exemple précis d'application à un élément supérieur de décoration et de protection 2 des compositions selon l'invention. Dans ce cas particulier, cet élément est constitué d'une couche supérieure 21 en polyamide 11 ou 12 ou d'un polyétherblocamide, résistant aux UV, au fluage à chaud, et facilement sublimable et d'une couche inférieure 22 constituée d'une composition de celle décrite précédemment. Le bicouche peut être avantageusement réalisé par coextrusion ou plaxage à chaud par exemple. Il est ensuite collé à chaud sur le renfort supérieur imprégné d'une résine époxyde et/ou polyester, et/ou polyuréthane représenté sur la figure 1. Les conditions d'opération et les résultats d'adhésion sont ceux donnés dans les exemples I à VII suivants :

EXEMPLE I :

1. Dans une extrudeuse mono-vis dont la vitesse de la vis est réglée à 150 trs/mn, on compounde 60 parties de polyéther estéramide (A1) et 40 parties de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle maléisé (B1).

La température d'extrusion est comprise entre 200 et 250 °C et le débit de l'extrudeuse est fixé à 20 kg/h.

En sortie de filière, la composition obtenue sous forme de joncs de granulométrie moyenne égale à environ 3 mm a un melt index (MI) de 1,31 mesuré à 190 °C sous une charge de 2,16 kg selon la norme ASTM D 1238.

Le polyétherestéramide (A1) utilisé est constitué de 88 % de séquences de PA-12 (Mn = 5 000) et de 12 % de séquences de PTMG (B1) (Mn = 650).

L'EVA maléisé utilisé contient 18 % d'acétate de vinyle et 0,27 % d'anhydride maléique, sa température de fusion est égale à 86 °C et son point Vicat mesuré selon la norme D 1525 est égal à 61 °C.

Dans le Tableau I, sont indiqués :

- la dureté Shore D (5s) mesurée selon la norme ISO 868
- le module d'élasticité en flexion à 20 °C et le coefficient de rigidification entre 20 et - 20 °C mesurés selon la norme ASTM D 790
- la résistance à la déchirure mesurée selon la norme ISO 34 (méthode B) (déchirure perpendiculaire à l'injection)
- la résistance au choc Izod avec entaille mesurée selon la norme ISO 180
- la contrainte à la rupture en traction mesurée à -40 °C selon la norme ASTM D 638. pour la composition I.1 et pour les constituants A1 et B1.

On procède ensuite à la coextrusion d'une feuille bi-couche PA-11/composition I.1.

Les conditions de co-extrusion sont les suivantes :

- températures d'extrusion :	
du PA-11	210 °C/230 °C/240 °C/240 °C
de I.1	205 °C/230 °C/230 °C/230 °C
- température filière	245 °C
- température calandres	50 °C/35 °C/50 °C

En sortie de filière on obtient un bi-couche constitué :

- d'une couche de PA-11 (Mn = 20 000) d'épaisseur égale à environ 0,3 mm
- d'une couche de composition I.1 d'épaisseur égale à environ 0,5 mm.

On procède ensuite au collage à chaud du film bi-couche ci-dessus sur un support époxyde constitué de nappes textiles (tissu de verre) imprégnées de 30 % de résine époxyde à base de bisphénol-A en présence d'un durcisseur amine de type M.D.I et d'un accélérateur de réticulation.

Le bicouche est collé sur le support dans un moule à une température d'environ 150 °C sous une pression de 8 kg/cm³ puis refroidi avant démoulage.

On mesure l'adhérence du bi-couche sur le support époxyde après 72 heures dans l'eau distillée selon la norme NFT 76-112.

Les caractéristiques des matériaux sont réunies dans le Tableau I.

Les résultats d'adhérence réunis dans le Tableau II correspondent à des valeurs moyennes calculées à partir de 5 essais.

2. On compounde dans les mêmes conditions qu'en I.1 une composition (I.2) constituée de 90 parties de I.1 et de 10 parties de fibres de verre de longueur moyenne égale à 4 mm.

Cette composition est ensuite co-extrudée avec du PA-11 de mêmes caractéristiques qu'en I.1. Le bi-couche obtenu est constitué

- d'une couche de PA-11 d'épaisseur égale à environ 0,3 mm
- d'une couche de composition I.2 d'épaisseur égale à environ 0,5 mm.

5 Il est ensuite collé sur un support époxyde dans les mêmes conditions qu'en I.1.

Les résultats d'adhérence sont réunis dans le Tableau II.

3. On compounde dans les mêmes conditions qu'en I.1 une composition (I.3) constituée de 90 parties de I.1 et de 10 parties de fibres de verre de longueur moyenne égale à 4 mm.

10 Cette composition est ensuite co-extrudée avec du PA-11 de mêmes caractéristiques qu'en I.1. Le bi-couche obtenu est constitué

- d'une couche de PA-11 d'épaisseur égale à environ 0,3 mm
- d'une couche de composition I.3 d'épaisseur égale à environ 0,5 mm.

Il est ensuite collé sur un support époxyde dans les mêmes conditions qu'en I.1.

Les résultats d'adhérence sont réunis dans le Tableau II.

15 4. On compounde dans les mêmes conditions qu'en I.1 une composition (I.4) constituée de 80 parties de I.1 et de 20 parties de CaCO_3 .

Cette composition est ensuite co-extrudée avec du PA-11 de mêmes caractéristiques qu'en I.1. Le bi-couche obtenu est constitué

- d'une couche de PA-11 d'épaisseur égale à environ 0,3 mm
- 20 - d'une couche de composition I.4 d'épaisseur égale à environ 0,5 mm.

EXEMPLE II :

25 Dans les mêmes conditions qu'en I.1, on compounde 60 parties de polyétheresteramide (A1) et 40 parties de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle maléisé (B2) contenant 28% d'acétate de vinyle et 0,2% d'anhydride maléique (point de fusion : 75°C : point Vicat : 57°C). La composition obtenue (II) ($M_1 = 1,89$) est ensuite co-extrudée avec du PA-11 puis collée sur un support époxyde dans les mêmes conditions qu'en I.1.

Les résultats d'adhérence sont réunis dans le Tableau II.

30

EXEMPLE III :

Dans les mêmes conditions qu'en I.1, on compounde 60 parties de polyétheresteramide (A1) et 40 parties de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (B3) contenant 28 % d'acétate de vinyle ($M_1 = 3$).

35 La composition (III) obtenue ($M_1 = 3,5$) est ensuite co-extrudée avec du PA-11 puis collée sur un support époxyde dans les mêmes conditions qu'en I.1.

Les résultats d'adhérence sont réunis dans le Tableau II.

EXEMPLE IV (Comparatif) :

40

A titre de comparaison et selon la demande de brevet EP 312 968, on compounde dans les mêmes conditions qu'en I.1 50 parties de polyétheresteramide (A2), 1 partie de silane, 19 parties de talc et 30 parties de résines tackifiantes.

45 Le polyétheresteramide A2 est constitué de 50 % de séquences de PA-12 ($M_n = 2\ 000$) et de 50 % de séquences de PTMG ($M_n = 2000$).

La composition obtenue (III) ($M_1 = 4$) est ensuite co-extrudée avec du PA-11 puis collée sur un support époxyde dans les mêmes conditions qu'en I.1.

Les résultats d'adhérence sont réunis dans le Tableau II.

50 EXEMPLE V :

Dans les mêmes conditions qu'en I.1, on compounde 80 parties de polyétheresteramide (A1) et 20 parties de SBS maléisé (B4).

55 Le SBS maléisé est un copolymère bloc styrène/butadiène-1,3/styrène contenant 30 % de styrène et 0,2 % d'anhydride maléique et de $M_1 = 4$.

La composition (IV) obtenue est ensuite co-extrudée avec du PA-11 puis collée sur un support époxyde dans les mêmes conditions qu'en I.1.

EXEMPLE VI :

La composition (III) est co-extrudée avec de l'EVOH (contenant 44% d'éthylène ; d = 1,14 ; MI = 3,5 ; point de fusion : 164 ° C).

5 Les conditions de co-extrusion sont les suivantes :

10	<table border="1"> <tr> <td>- températures d'extrusion :</td><td></td></tr> <tr> <td>de l'EVOH</td><td>200 ° C/220 ° C/235 ° C</td></tr> <tr> <td>de III</td><td>200 ° C/210 ° C/220 ° C/230 ° C</td></tr> <tr> <td>-température filière</td><td>220 ° C</td></tr> <tr> <td>- température calandres</td><td>50 ° C/35 ° C/50 ° C</td></tr> </table>	- températures d'extrusion :		de l'EVOH	200 ° C/220 ° C/235 ° C	de III	200 ° C/210 ° C/220 ° C/230 ° C	-température filière	220 ° C	- température calandres	50 ° C/35 ° C/50 ° C
- températures d'extrusion :											
de l'EVOH	200 ° C/220 ° C/235 ° C										
de III	200 ° C/210 ° C/220 ° C/230 ° C										
-température filière	220 ° C										
- température calandres	50 ° C/35 ° C/50 ° C										

15 En sortie de filière, on obtient un bi-couche constitué :

- d'une couche d'EVOH d'épaisseur égale à environ 0,3 mm,
- d'une couche de composition III d'épaisseur égale à environ 0,8 mm.

EXEMPLE VII :

20 Dans les mêmes conditions qu'en I.1, on compounde 70 parties de polyétherestamide (A4) et de 30 parties d'EVA maléisé (B7).

Le polyétherestamide A4 est constitué de 80% de séquences de PA-12 (MN = 4 000) ET DE 20 % de séquences de PTMG (Mn = 1 000).

25 L'EVA maléisé B7 contient 14 % d'acétate de vinyle et 0,35 % d'anhydride maléique. Sa température de fusion est égale à 94 ° C et son point Vicat à 71 ° C.

La composition VII obtenue est ensuite utilisée comme liant de co-extrusion entre de l'EVOH et du polycarbonate cristal.

L'EVOH utilisé a les mêmes caractéristiques que celui de l'exemple VI.

30 Le polycarbonate cristal utilisé est commercialisé par General Electric Company, sous la marque LEXAN 154.

Les conditions de coextrusion sont les suivantes :

35	<table border="1"> <tr> <td>- températures d'extrusion :</td><td></td></tr> <tr> <td>de l'EVOH</td><td>190 ° C/200 ° C/205 ° C/210 °</td></tr> <tr> <td>de VII</td><td>185 ° C/190 ° C/190 ° C/190 ° C</td></tr> <tr> <td>- température du PC cristal</td><td>270 ° C/275 ° C/270 ° C/270 ° C</td></tr> <tr> <td>- température filière</td><td>250 ° C</td></tr> <tr> <td>- température calandres</td><td>45 ° C/50 ° C/50 ° C</td></tr> </table>	- températures d'extrusion :		de l'EVOH	190 ° C/200 ° C/205 ° C/210 °	de VII	185 ° C/190 ° C/190 ° C/190 ° C	- température du PC cristal	270 ° C/275 ° C/270 ° C/270 ° C	- température filière	250 ° C	- température calandres	45 ° C/50 ° C/50 ° C
- températures d'extrusion :													
de l'EVOH	190 ° C/200 ° C/205 ° C/210 °												
de VII	185 ° C/190 ° C/190 ° C/190 ° C												
- température du PC cristal	270 ° C/275 ° C/270 ° C/270 ° C												
- température filière	250 ° C												
- température calandres	45 ° C/50 ° C/50 ° C												

40 En sortie de filière, on obtient un bi-couche constitué :

- d'une couche d'EVOH d'épaisseur égale à environ 0,3 mm
- d'une couche de XII d'épaisseur égale à environ 0,1 mm
- 45 - d'une couche de PC cristal d'épaisseur égale à environ 0,3 mm.

On mesure le pelage à 180 ° du tri-couche sur une éprouvette de 15 mm de largeur en soumettant chacune des couches externes à une traction (vitesse de traction = 100 mm/mn).

Le pelage obtenu, exprimé en g/10 mm, est égale à 910.

50

55

TABLEAU I

CARACTERISTIQUES	I.1 A1 + B1	II A1 + B2	III A1 + B3	A1	A2	B1	B3
Dureté Shore D	50	55	55	70	40	31	26
Module Flexion	215	226	221	460	75	40	22
Coeff. Rigidification	3,2	3,1	3,1	-	-	4,07	2,36
Résistance Déchirure (kN/m)	160	-	131	-	70	49,3	37,7
Choc Izod (kJ/m ²)	4,8	-	4,7	5	-	2,7	2,5
Contrainte Rupture (MPa)	31	-	35,3	50	36	19,4	19,7

TABLEAU II

N° EXEMPLE	ADHERENCE (N/mm)
I.1	10
I.2	11,6
I.3	12,9
II	15,9
III	15,9
IV	9

Dans le cas de ski injecté, il est avantageux d'utiliser le film de l'invention comme film de collage et plus particulièrement, sous la forme d'une enveloppe tubulaire 6 comme le montre la figure 3. Dans ce cas, les éléments structurés du ski sont disposés dans un moule et l'on injecte à l'intérieur de l'enveloppe tubulaire une mousse thermodurcissable. L'expansion de la mousse dans l'enveloppe crée le compactage des éléments de ski, dont notamment des renforts 4. De plus, la réaction d'expansion s'accompagne d'une réaction exothermique qui suffit généralement à réaliser l'adhésion du film sur les éléments compactés.

Un tel procédé de fabrication est décrit dans la demande française N° 89 15665 de la demanderesse.

La composition selon l'invention permet également la fabrication de pièces moulées rapportées telles que les embouts talon 7 ou les spatules 8. Ces pièces sont généralement moulées et peuvent être chargées de fibre de verre par exemple. Elles peuvent être montées de façon amovible sur le corps du ski, notamment pour la spatule 8, comme le montre la figure 4.

Enfin, on peut prévoir d'insérer dans la structure du ski des éléments internes d'amortissement de la composition de l'invention. Des constructions pouvant intégrer de tels éléments sont décrits dans les demandes françaises de brevet N° 2 611 518, 2 615 404, 2 615 405, 2 615 406.

La figure 5 illustre un mode de réalisation non limitatif de l'invention où les éléments d'amortissement 9 de la composition de l'invention sont situés latéralement entre les faces latérales du noyau 3 et les faces latérales inclinées du dessus du ski 2.

Revendications

1. Ski constitué d'un assemblage de plusieurs éléments dont notamment une surface inférieure de glissement (1), un ensemble supérieur de décoration (2), un noyau (3), des éléments internes de renfort mécanique (4), des carres inférieures (5), caractérisé en ce qu'au moins un élément de cet assemblage est constitué en partie au moins d'une composition qui comprend :

- * au moins un élastomère thermoplastique à base de polyamide,
- * au moins une polyoléfine modifiée choisie parmi les copolymères statistiques ou séquencés à base de polyoléfine comprenant :
 - au moins un comonomère choisi parmi les esters vinyliques d'acide carboxylique saturé, les acides mono et di-carboxyliques insaturés, leurs esters, sels, les anhydrides d'acides dicarboxylique, saturés ou non ;

L'oléfine représentant au moins 50 % et de préférence au moins 60 % du poids total du copolymère à base de polyoléfine.

2. Ski constitué d'un assemblage de plusieurs éléments dont notamment une surface inférieure de glissement (1), un ensemble supérieur de décoration (2), un noyau (3), des éléments internes de renfort mécanique (4), des carres inférieures (5), caractérisé en ce qu'au moins un élément de cet assemblage est constitué en partie au moins d'une composition qui comprend :
 - * au moins un élastomère thermoplastique à base de polyamide,
 - * au moins une polyoléfine modifiée choisie parmi les copolymères blocs à base de styrène contenant de 0,2 à 0,8 % en poids d'anhydride maléique.
3. Ski selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le(s) élastomère(s) thermoplastique(s) représentent au moins 50 % et de préférence au moins 60 % du poids total d'élastomère(s) thermoplastique(s) et de polyoléfine(s) modifiée(s).
4. Ski selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'élastomère thermoplastique, à base de polyamide est un polyétheramide et de préférence un polyétherestéramide.
5. Ski selon la revendication 1, caractérisé en ce que la polyoléfine modifiée est choisie parmi :
 - * les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle maléisé ou non,
 - * les copolymères d'éthylène et d'acide (méth)acrylique,
 - * les copolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et éventuellement d'acide (méth)acrylique et/ou de (méth)acrylate d'alkyle.
6. Ski selon la revendication 2, caractérisé en ce que la polyoléfine modifiée est choisie parmi :
 - * les SBS, SIS, et SEBS maléisés.
7. Ski selon la revendication 1, caractérisé en ce que la polyoléfine modifiée est un copolymère d'éthylène, de (méth)acrylate d'alkyle et de préférence d'anhydride maléique.
8. Ski selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'acrylate d'alkyle est un acrylate d'éthyle.
9. Ski selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les compositions contiennent des additifs et/ou des pigments ou colorants, et/ou jusqu'à 50 % et de préférence jusqu'à 40 % en poids de charges par rapport au(x) élastomère(s) thermoplastique(s) à base de polyamide et au(x) polyoléfine(s) modifiée(s).
10. Ski selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élément constitué au moins en partie de la composition du mélange est un film monocouche ou multicouche apte au collage.
11. Ski selon la revendication 10, caractérisé en ce que le film monocouche ou multicouche est collé à chaud sur un support imprégné de résine(s) époxyde(s) et/ou polyester(s) et/ou polyuréthane(s).
12. Ski selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'élément est un film bi-couche (2) composé d'une couche de polyamide aliphatique (21) sur laquelle adhère une couche de la composition du mélange (22).
13. Ski selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'élément est un film bi-couche (2) composé d'une couche de polyéther-blocamide (21) sur laquelle adhère une couche de la composition du mélange (22).
14. Ski selon l'une quelconque des revendications 12 à 13, caractérisé en ce que le bi-couche constitue l'élément supérieur de décoration et de protection (2).
15. Ski selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'élément de la composition du mélange est une pièce moulée rapportée telle qu'un embout talon (7) ou une spatule (8).
16. Ski selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'élément de la composition du mélange est un élément interne d'amortissement (9).

Claims

1. Ski constituted of an assembly of several elements, especially with a lower gliding surface (1), an upper decorative assembly (2), a core (3), internal mechanical reinforcement elements (4), lower running edges (5), characterized in that at least one element of this assembly is at least partially constituted of a composition that comprises:
 - * at least one polyamide-based thermoplastic elastomer,
 - * at least one modified polyolefin chosen from among statistical or sequenced polyolefin-based copolymers comprising:
 - at least one comonomer chosen from among the vinylic esters of saturated carboxylic acid, unsaturated mono and dicarboxylic acids, their esters, salts, dicarboxylic acid anhydrides, saturated or not;

The olefin representing at least 50%, and preferably at least 60% of the total weight of the polyolefin-based copolymer.
2. Ski constituted of an assembly of several elements, especially with a lower gliding surface (1), an upper decorative assembly (2), a core (3), internal mechanical reinforcement elements (4); lower running edges (5), characterized in that at least one element of this assembly is at least partially constituted of a composition that comprises:
 - * at least one polyamide-based thermoplastic elastomer,
 - * at least one modified polyolefin chosen from among styrene-based block copolymers containing from 0.2 to 0.8 percent by weight of maleic anhydride.
3. Ski according to claim 1 or 2, characterized in that the thermoplastic elastomer(s) represent at least 50%, and preferably at least 60% of the total weight of thermoplastic elastomer(s) and modified polyolefin(s).
4. Ski according to claim 1, 2 or 3, characterized in that the polyamide-based thermoplastic elastomer is a polyetheramide, and preferably a polyetheresteramide.
5. Ski according to claim 1, characterized in that the modified polyolefin is chosen from among:
 - * copolymers of maleic or non-maleic vinyl acetate and ethylene,
 - * copolymers of ethylene and (meth)acrylic acid,
 - * copolymers of ethylene, vinyl acetate and possibly of (meth)acrylic acid and/or alkyl(meth)acrylate.
6. Ski according to claim 2, characterized in that the modified polyolefin is chosen from among:
 - * maleic SBS, SIS, and SEBS.
7. Ski according to claim 1, characterized in that the modified polyolefin is a copolymer of ethylene, alkyl(meth)acrylate, and preferably maleic anhydride.
8. Ski according to claim 7, characterized in that the alkyl acrylate is an ethyl acrylate.
9. Ski according to any of the preceding claims, characterized in that the compositions contain additives and/or pigments or coloring agents, and/or up to 50% and preferably 40% by weight of fillers with respect to the polyamide-based thermoplastic elastomer(s) and to the modified polyolefin(s).
10. Ski according to any of the preceding claims, characterized in that the element, constituted at least partially of the mixture composition is a single layer or multi-layer film adapted for adhesion.
11. Ski according to claim 10, characterized in that the single or multi-layer film is heat adhered on a support impregnated with epoxy resin(s) and/or polyester(s) and/or polyurethane(s).
12. Ski according to claim 11, characterized in that the element is a dual-layer film (2) composed of a layer of aliphatic polyamide (21) on which a layer of the mixture composition (22) is adhered.

13. Ski according to claim 12, characterized in that the element is a dual-layer film (2) composed of a layer of amide block polyether (21) on which a layer of the mixture composition (22) is adhered.
14. Ski according to any of claims 12 to 13, characterized in that the dual-layer constitutes the upper decorative and protective element (2).
15. Ski according to any of claims 1 to 5, characterized in that the element of the mixture composition is an attached molded piece such as a tail tip (7) or a shovel (8).
16. Ski according to any of claims 1 to 9, characterized in that the element of the mixture composition is an internal shock absorption element (9).

Patentansprüche

1. Ski, der aus einer Zusammenfügung von mehreren Elementen gebildet ist, insbesondere einer unteren Gleitoberfläche (1), einer oberen Dekorationseinheit (2), einem Kern (3), internen mechanischen Verstärkungselementen (4), unteren Kantenleisten (5), dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Element dieser Zusammenfügung teilweise zumindest aus einer Zusammensetzung gebildet ist, die aufweist:
- zumindest ein thermoplastisches Elastomer auf der Basis von Polyamid,
zumindest ein modifiziertes Polyolefin, das aus statistischen oder aufeinanderfolgenden Copolymeren auf der Basis von Polyolefin ausgewählt ist, aufweisend:
- zumindest ein Comonomer, das aus den Vinylestern von gesättigter Karbonsäure, ungesättigten Mono- und Dikarbonsäuren, ihren Estern, Salzen, Dikarbonsäureanhydriden, gesättigt oder nicht, ausgewählt ist;
- wobei das Olefin zumindest 50% und vorzugsweise 60% des Gesamtgewichts des Copolymeres auf der Basis von Polyolefin darstellt.
2. Ski, der aus einer Zusammenfügung von mehreren Elementen gebildet ist, insbesondere aus einer unteren Gleitoberfläche (1), einer oberen Dekorationseinheit (2), einem Kern (3), internen mechanischen Verstärkungselementen (4), unteren Kantenleisten (5), dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Element dieser Zusammenfügung zum Teil zumindest aus einer Zusammensetzung gebildet ist, die aufweist:
- zumindest ein thermoplastisches Elastomer auf der Basis von Polyamid,
zumindest ein modifiziertes Polyolefin, das aus den Blockcopolymeren auf der Basis von Styrol ausgewählt ist, die 0,2 bis 0,8 Gewichtsprozent an Maleinsäureanhydrid aufweisen.
3. Ski gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) thermoplastische(n) Elastomer(e) zumindest 50% und vorzugsweise zumindest 60% des Gesamtgewichtes des (der) thermoplastischen Elastomers (Elastomere) und des (der) modifizierten Polyolefins (Polyolefine) aufweist.
4. Ski gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Elastomer auf der Basis von Polyamid ein Polyetheramid und vorzugsweise ein Polyetheresteramid ist.
5. Ski gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Polyolefin ausgewählt ist aus: den Copolymeren aus Ethylen und maleisiertem oder nichtmaleisiertem Vinylacetat, den Copolymeren aus Ethylen und (Meth)acrylsäure, Copolymeren aus Ethylen, Vinylacetat und evtl. (Meth)acrylsäure und/oder Alkyl-(Meth)acrylat.
6. Ski gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Polyolefin gewählt ist aus: den maleisierten SBS, SIS und SEBS.
7. Ski gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Polyolefin ein Copolymer aus Ethylen, aus Alkyl-(Meth)acrylat und vorzugsweise Maleinsäureanhydrid ist.
8. Ski gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylacrylat ein Ethylacrylat ist.

9. Ski gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzungen Additive und/oder Pigmente oder Farbstoffe, und/oder bis zu 50 und vorzugsweise bis zu 40 Gewichtsprozent an Füllmitteln enthalten bzgl. dem (den) thermoplastischen Elastomer(en) auf der Basis von Polyamid und dem (den) modifizierten Polyolefin(en).
10. Ski gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Element, das zumindest teilweise aus der Zusammensetzung der Mischung gebildet ist, ein einschichtiger oder vielschichtiger Film ist, der zum Kleben geeignet ist.
11. Ski gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der einschichtige oder vielschichtige Film heiß auf einen mit Epoxidharz(en) und/oder Polyester(n) und/oder Polyurethan(en) imprägnierten Träger geklebt ist.
12. Ski gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Element ein zweischichtiger Film (2) ist, der aus einer Schicht aus aliphatischem Polyamid (21) zusammengesetzt ist, auf der eine Schicht der Zusammensetzung der Mischung (22) haftet.
13. Ski gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Element ein zweischichtiger Film (2) ist, der aus einer Schicht aus Polyether-Blockamid (21) zusammengesetzt ist, auf der eine Schicht der Zusammensetzung der Mischung (22) haftet.
14. Ski gemäß einem der Ansprüche 12 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppel-Schicht das obere Dekorations- und Schutzelement (2) bildet.
15. Ski gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Element der Zusammensetzung der Mischung ein zusammengesetztes, geformtes Teil, wie zum Beispiel ein Skiende-Ansatzstück (7) oder eine Skispitze (8) ist.
16. Ski gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Element der Zusammensetzung der Mischung ein internes Dämpfungselement (9) ist.

FIG:1

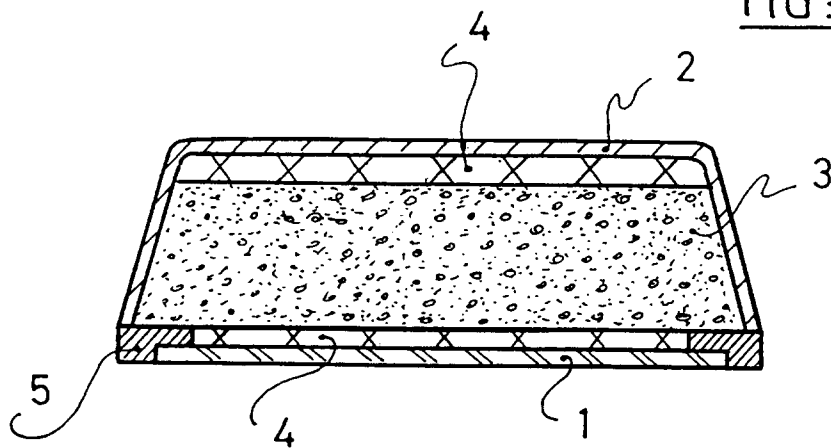


FIG:2

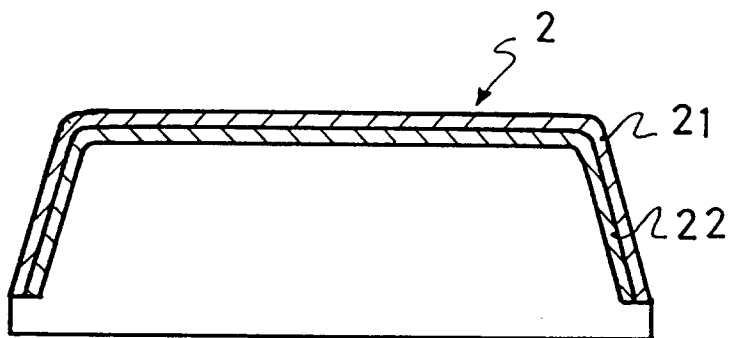


FIG:3

