



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **390 198 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 505/88

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : **A63C 5/14**

(22) Anmeldetag: 26. 2.1988

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1989

(45) Ausgabetag: 26. 3.1990

(56) Entgegenhaltungen:

AT-PS 315693

(73) Patentinhaber:

DANUTEC WERKSTOFF GESELLSCHAFT M.B.H.  
A-4021 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

SPAUN RÜDIGER DIPL.ING.  
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).  
SCHMID JOHANN ING.  
OHLSDORF, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SCHIS UND SCHI HERGESTELLT NACH DIESEM VERFAHREN

(57) Verfahren zur Herstellung eines Schis, bestehend aus einem doppelförmigen Kern aus einem Urethan- und/oder Isocyanuratgruppen enthaltenden Schaumstoff und mindestens zwei darüber und darunterliegenden Schichten, wie einem Ober- und einem Untergurt aus mit Verstärkungsfasern verstärkten Kunststoff, sowie einem Deck- und Laufbelag, wobei der Kern mit diesen Schichten zu einem fertigen Schi verpreßt wird, indem man zunächst für ein Kern ein warmverformbarer Schaumstoffblock, dessen Abmessungen etwa der Schilänge, der Schibbreite und der maximalen Schihöhe entsprechen, auf eine Temperatur von 150-190 ° C erwärmt wird daß dieser Schaumstoffblock in einer kalten oder etwa 30 ° C temperierten Form, deren Hohlraum der fertigen Schiform entspricht, zu dem doppelkeilförmigen Schikern verpreßt wird, wobei die für den Übergurt vorgesehenen Verstärkungsfasern in unausgehärteten Zustand als Prepreg in die Schiform eingelegt werden.

AT 390 198 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schis.

Bei der Herstellung von Schiern mit geschäumtem Kern werden im wesentlichen zwei Verfahren verwendet: die Kernschäumung und das Injektionsverfahren.

Bei der Kernschäumung wird der Kern in der gewünschten Form vorgeschäumt, wobei vor der Weiterverarbeitung das an der Oberfläche verbleibende Trennmittel aus der Schäumform abgeschliffen werden muß. Ein solcher Schi ist beispielsweise aus der AT-PS 315.693 bekannt. Bei der Injektionsschierherstellung werden faserverstärkte Lamine in eine Form eingelegt und die den Kern bildenden PUR-Schaumkomponenten in den Zwischenraum injiziert, wobei der Kern in situ gebildet wird. Beide Verfahren haben den Nachteil, daß die Dichteverteilung über die gesamte Schilänge etwa gleich ist. Am Schiende und an der Schispitze, wo einerseits der Schi am dünnsten, andererseits aber die mechanische Beanspruchung am höchsten ist, wäre jedoch eine wesentlich höhere Schaumdichte vorteilhaft. Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß die Lamine vor dem Verpressen angeschliffen werden müssen um eine ausreichende Haftung am Schaumkern zu erreichen. Durch das Schleifen der Lamine gehen aber wertvolle mechanische Eigenschaften und Material verloren. In vielen Fällen muß zusätzlich ein Haftvermittler verwendet werden.

Diese Nachteile können dadurch behoben werden, daß man aus einem warmverformbaren harten Urethan- und/oder Isocyanuratgruppen enthaltenden Schaumstoffstück durch Erwärmen und Umformen einen Schikern herstellt und diesen beidseitig mit Prepregs, auf der Unterseite zusätzlich mit einer Polyethylenauflage, auf der Oberseite zusätzlich mit einer Deckschicht aus Metall oder Kunststoff oder gegebenenfalls weiteren Dekorschichten in einer Schiform heiß verpreßt.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung eines Schis, bestehend aus einem doppelkeilförmigen Kern aus einem Urethan- und/oder Isocyanuratgruppen enthaltenden Schaumstoff und mindestens zwei darüber und darunterliegenden Schichten, wie einem Ober- und einem Untergurt aus mit Verstärkungsfasern verstärktem Kunststoff, sowie einem Deck- und Laufbelag, wobei der Kern mit diesen Schichten zu einem fertigen Schi verpreßt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zunächst für den Kern ein warmverformbarer Schaumstoffblock, dessen Abmessungen etwa der Schilänge, der Schibbreite und der maximalen Schihöhe entsprechen, auf eine Temperatur von 150 - 190 °C erwärmt wird, daß dieser Schaumstoffblock in einer kalten oder etwa 30 °C temperierten Form, deren Hohlraum der fertigen Schiform entspricht zu dem doppelkeilförmigen Schikern verpreßt wird, wobei die für den Obergurt vorgesehenen Verstärkungsfaserslamine in unausgehärteten Zustand als Prepreg in die Schiform eingelegt werden.

Warmverformbare, harte Urethan- und/oder Isocyanuratgruppen enthaltende Schaumstoffe sind beispielsweise aus der DE-OS 2 607 380 und EP-A-0 239 906 bekannt. Als Ausgangsverbindungen für solche Schaumstoffe dienen aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate oder Mischungen davon. Geeignete Isocyanate sind beispielsweise 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobuten-1,7-diisocyanat, Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Diphenylethandiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat oder modifizierte Isocyanate, die Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen, Allophanatgruppen oder Biuretgruppen aufweisen. Vorzugsweise werden leicht zugängliche Isocyanate, wie 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4' und/oder 2,4-Diphenylmethandiisocyanat, sowie von diesen abgeleitete modifizierte Isocyanate verwendet.

Als weitere Ausgangsverbindungen werden Gemische aus mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyethern und Polyestern mit einem Molekulargewicht von 400 - 10 000 verwendet. Bevorzugt sind Gemische mit einer OH-Zahl von mindestens 400. Auch diese Ausgangsverbindungen sind an sich bekannt.

Als Treibmittel werden üblicherweise Wasser und/oder leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder Trichlormonofluormethan eingesetzt.

Als Katalysatoren für die Polyadditionsreaktion können alle üblichen Katalysatoren eingesetzt werden, beispielsweise Organometallverbindungen, wie Zinnoktanoat, Dimethylzinnlaureat, Dibutylzinnlaureat, Dibutylzinnacetat, Bleioleat, Vanadiumpentoxide oder Mischungen davon, tertiäre Amine wie Triethylendiamin, Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Ethylpiperidin, Tetramethyltetramethyldiamin oder Mischungen davon.

Der Polyurethanschaum kann übliche Zusätze wie Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel, Reaktionsverzögerer wie sauer reagierende Stoffe, wie  $H_3PO_4$  oberflächenaktive Stoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren, Farbstoffe und Füllstoffe usw. enthalten.

Der Schaumstoff wird nach einem an sich bekannten Verfahren, beispielsweise dem Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren hergestellt und anschließend weiterverarbeitet.

Als Prepregs werden mit duroplastischen Harzen, vorzugsweise mit Epoxyharzen getränkte Rovings, Gewebe, Gelege, Gewirke und Vliese aus Verstärkungsfasern wie Glas-, Kohlenstoff-, Aramidfasern und/oder anderen organischen oder anorganischen oder metallischen Fasern eingesetzt, wobei glasfaserverstärkte Prepregs bevorzugt sind.

Zur Herstellung des Schis wird ein Stück eines oben beschriebenen Schaumstoffes in etwa Schilänge, Schibbreite und maximaler Schihöhe geschnitten, auf etwa 150 - 190 °C, vorzugsweise 160 - 185 °C erwärmt und anschließend sofort in einer kalten oder nur auf etwa 20 - 50 °C leicht temperierten Schikernform verpreßt. Dabei stellt sich im Bereich der dünneren Wandstärke, beispielsweise bei der Schischaufel und am Schiende eine

wesentlich höhere Dichte und somit höhere Steifigkeit ein. Gegenüber der ursprünglichen Dichte des Schaumstoffes wird die Dichte in diesen Bereichen um etwa 200 - 300 % erhöht. Im Bereich der Schibindung erfolgt nur eine geringfügige Erhöhung der Dichte um etwa 25 - 50 %. Anschließend werden alle zur Herstellung eines Schis nötigen Bestandteile, das sind Polyethylenauflfläche, Prepreg, der auf obige Weise hergestellte doppelkeilförmige Schikern, Prepreg und Deckschicht aus Metall, Kunststoff und gegebenenfalls weitere Dekorschichten der Reihe nach in eine Schiform gelegt und in bekannter Weise heiß verpreßt. Es ist auch möglich, daß Prepreg und Deckschicht bereits miteinander verbunden sind. Der Schikern kann gegebenenfalls zusätzlich allseitig mit einem Prepreg ummantelt werden, was dem Schi höhere Torsionssteifigkeit verleiht. Insgesamt wird einerseits die Verbindung des Kerns mit beiden Prepregs, andererseits die Verbindung der Prepregs mit Polyethylenauflfläche bzw. Deckschicht in einem Arbeitsgang ohne Verwendung zusätzlicher Haftvermittler hergestellt, wobei gleichzeitig das Prepreg ausgehärtet wird. Ein Anschleifen wie beim Verpressen von Laminaten ist bei der Anwendung von Prepregs nicht notwendig. Da die Verstärkungsfasern im Prepreg unbeschädigt vorliegen, werden bessere mechanische Eigenschaften als mit einem vergleichbaren Laminat erzielt, ein Prepreg kann daher für die Erzielung gleicher Eigenschaften niedrigere Faseranteile als ein entsprechendes Laminat aufweisen.

Je nach verwendetem Harz im Prepreg betragen die Preßtemperaturen etwa zwischen 80 - 130 °C. Die Preßzeiten betragen etwa 5 - 20 min, der Preßdruck kann zwischen 4 und 10 bar, vorzugsweise 5 - 7 bar liegen, wobei eine wechselseitige Abhängigkeit dieser Parameter gegeben ist.

Auf die oben beschriebene Weise werden vorzugsweise Langlauf- oder Kinderschier hergestellt.

#### Beispiel 1

343	Gew. T.	Semiprepolymer aus Tripropylenglykol und 4,4'Diphenylmethandiisocyanat NCO-Gehalt 23 %
69	Gew. T.	Polyether Triol (OHZ 550)
16,7	Gew. T.	Mischester aus 0,7 Mol Phthalsäureanhydrid, 0,3 mol Adipinsäure, 0,5 mol Trimethylolpropan, 1,5 mol Diethylenglykol (OHZ 370)
11	Gew. T.	Ethylenglykol (OHZ 1806)
1	Gew. T.	Wasser
0,5	Gew. T.	Tetramethyltetramethyldiamin
0,5	Gew. T.	Polycat <sup>R</sup> 41 (Fa. Abbot)
1	Gew. T.	Methylsilikonöl
0,3	Gew. T.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85 %)

Dichte freigeschäumt	179 kg/m <sup>3</sup>
Polyol-Gemisch OH Zahl	640
Isocyanat Kennzahl	150

Es wurde ein Block mit einer Schaumhöhe von ca. 12 cm hergestellt.

Aus diesem Schaumstoffblock wurde ein quaderförmiger Teil mit folgenden Abmessungen herausgeschnitten:

Länge 2100 mm, Breite 60 mm, Dicke 30 mm. Die Rohdichte des Blocks beträgt 155 kg/m<sup>3</sup>. Dieser Zuschnitt wurde in einem Heizschrank während 4 min auf 180 °C erhitzt und anschließend sofort in einem auf 30 °C temperierten Prägewerkzeug mit einem spezifischen Druck von 7 bar zu einem doppelkeilförmigen Schikern gepreßt. Die Preßzeit betrug 2 min. Nach dem Umformen betrug die Dichte in der Mitte des Schaumkörpers 220 kg/m<sup>3</sup> und am Ende und bei der Schischaufel 550 kg/m<sup>3</sup>.

In eine beheizbare Schiform wurden nacheinander folgende Materialien gelegt: eine PE-Laufläche mit einer Dicke von 1,1 mm bestehend aus einem hochmolekularen HDPE (MG 500 000), ein Epoxidharzprepreg, bestehend aus Glasfaserrovings (600 g/m<sup>2</sup>) und einem Epoxidharzgehalt von 295 g/m<sup>2</sup>, der oben hergestellte Schaumkern, ein Epoxidharzprepreg, bestehend aus Glasfaserrovings mit einem Faseranteil von 600 g/m<sup>2</sup>, versehen mit einer Dekoroberfläche auf Basis Zellulosefaser mit einem Flächengewicht von 160 g/m<sup>2</sup> und einem Epoxidharzgehalt von 340 g/m<sup>2</sup>. Die Teile wurden bei 100 °C verpreßt, die Preßzeit betrug 15 min, der Preßdruck 7 bar.

#### Beispiel 2

Ein Schaumstoffkern hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde mit einem Glasgewebeprepeg auf Epoxidharzbasis auf allen Seiten ummantelt. Der Glasgehalt des Prepregs betrug 390 g/m<sup>2</sup>, der Harzgehalt 294 g/m<sup>2</sup>. In die Preßform wurde der Reihe nach eine PE-Schilauffläche bestehend aus höchstmolekularem HDPE (MG 3 500 000), mit einer Dicke von 1,2 mm, ein Prepreg bestehend aus Glasfaserrovings (600 g/m<sup>2</sup>)

und einem Epoxidharzgehalt von  $295 \text{ g/m}^2$ , der mit Prepreg ummantelte Schaumstoffkern, ein Glasfasergelegeprepreg bestehend aus einem Glasfasergelege mit  $520 \text{ g/m}^2$ , einem Glasfaservlies mit  $30 \text{ g/m}^2$  und einem Epoxidharzgehalt von  $370 \text{ g/m}^2$ , eingelegt.

Die Aushärtung der Prepregs und Herstellung des Verbundkörpers wurde bei  $120^\circ\text{C}$  durchgeführt, die Preßzeit betrug 15 min, der Preßdruck 7 bar.

10

## PATENTANSPRÜCHE

- 15 1. Verfahren zur Herstellung eines Schis, bestehend aus einem doppekeilförmigen Kern aus einem Urethan- und/oder Isocyanuratgruppen enthaltenden Schaumstoff und mindestens zwei darüber und darunterliegenden Schichten, wie einem Ober- und einem Untergurt aus mit Verstärkungsfasern verstärktem Kunststoff, sowie einem Deck- und Laufbelag, wobei der Kern mit diesen Schichten zu einem fertigen Schi verpreßt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß zunächst für ein Kern ein warmverformbarer Schaumstoffblock, dessen Abmessungen  
20 etwa der Schilänge, der Schibbreite und der maximalen Schihöhe entsprechen, auf eine Temperatur von  $150 - 190^\circ\text{C}$  erwärmt wird, daß dieser Schaumstoffblock in einer kalten oder etwa  $30^\circ\text{C}$  temperierten Form, deren Hohlraum der fertigen Schiform entspricht, zu dem doppelkeilförmigen Schikern verpreßt wird, wobei die für den Obergurt vorgesehenen Verstärkungsfaserverlamine in unausgehärteten Zustand als Prepreg in die Schiform eingelegt werden.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den doppelkeilförmigen Schikern zusätzlich mit einem Prepreg umwickelt.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Verstärkungsfaserverlamine Glasfaserverlamine in unausgehärtetem Zustand eingesetzt werden.
4. Schi, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kern aus einem Isocyanuratgruppen enthaltenden Schaumstoffblock besteht.