(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 573 662**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **84 18357**

(51) Int Cl⁴ : A 63 C 5/056, 5/12.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 26 novembre 1984.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** BOPI « Brevets » n° 22 du 30 mai 1986.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *Société anonyme dite : SKIS ROSSIGNOL.* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Jean Bauvois et François Jodelet.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** Cabinet Germain et Maureau.

(54) Procédé de fabrication de semelles de skis à glissement amélioré et skis équipés de ces semelles.

(57) Ce procédé de fabrication de semelles de skis consiste à incorporer à la matière plastique servant à réaliser lesdites semelles un additif susceptible d'en améliorer les propriétés de glissement, selon l'invention cette incorporation est effectuée avant l'opération d'extrusion de la matière plastique qui est une polyoléfine greffée au silane et non complètement réticulée.

FR 2 573 662 - A1

PROCEDE DE FABRICATION DE SEMELLES DE SKIS A GLISSEMENT AMELIORE ET SKIS EQUIPES DE CES SEMELLES

La présente invention concerne un procédé de fabrication de semelles de skis à glissement amélioré ainsi que les skis équipés de ces semelles.

On a déjà proposé d'incorporer dans les matériaux plastiques prévus notamment pour réaliser des semelles de skis des additifs destinés à améliorer l'aptitude au glissement du ski, en abaissant son coefficient de frottement.

Le procédé décrit dans le FR-A-2 349 614 consiste à chauffer un article façonné constitué de matériau polyoléfinique réticulé, à une température élevée supérieure à son point de fusion cristalline, à mettre en contact cet article à cette température élevée avec un bain d'additif abaissant le coefficient de frottement pendant une durée suffisante pour obtenir le taux d'absorption souhaité d'additif par unité de surface de la surface de l'article avec lequel il est en contact, à séparer l'article de cet additif, à maintenir cet article à cette température élevée et à refroidir ensuite l'article en-dessous du point de fusion cristalline pour favoriser la diffusion de l'additif à l'intérieur du matériau constituant l'article.

Il s'agit là d'un procédé coûteux qui nécessite une surveillance très précise des conditions de température et de durée pour arriver au taux d'absorption souhaité, puis à une bonne diffusion de l'additif.

On sait, par ailleurs, que la réticulation des polyoléfines, en général, et des polyéthylènes en particulier, est susceptible de modifier les propriétés physiques de ces polymères. En effet, l'augmentation importante du poids moléculaire résultant de cette réticulation permet d'améliorer la tenue en température du polyéthylène ainsi que sa résistance aux fendillements dans le temps ("stress-cracking").

Il existe différents procédés permettant de réaliser cette réticulation. On connaît, par exemple, des procédés d'irradiation sous rayonnements de haute énergie ; c'est ainsi que le CH-B-601 394 décrit un procédé d'obtention de semelles de skis, selon lequel on soumet une semelle en polyéthylène non réticulé obtenue par extrusion à un traitement ultérieur de réticulation par action de rayonnements de haute énergie.

On améliore ainsi la tenue aux températures et la résistance à l'abrasion de la semelle obtenue.

Il s'agit là, toutefois, d'un procédé coûteux nécessitant un investissement important en matériel.

Un autre procédé consiste à effectuer la réticulation en présence d'un peroxyde organique ; il s'agit là d'une technique délicate nécessitant un contrôle sévère du processus de transformation.

On connaît enfin d'autres procédés tels que ceux décrits dans le FR-A-2 030 899 et dans le US-A-3 075 948 qui consistent essentiellement à effectuer le greffage d'une polyoléfine (et notamment d'un polyéthylène) avec un silane en présence d'un composé capable de créer dans la polyoléfine des sites à radicaux libres puis à exposer le produit obtenu à l'action d'un catalyseur de condensation de silanoles et à de l'eau.

Les inventeurs ont découvert qu'une application judicieuse de ce procédé permettait d'obtenir de façon simple et économique des semelles présentant des propriétés de glissement améliorées ; c'est ainsi que l'invention concerne un procédé de fabrication de semelles de skis consistant à incorporer à la matière plastique servant à réaliser lesdites semelles un additif susceptible d'en améliorer les propriétés de glissement et qui est caractérisé en ce que cette incorporation est effectuée avant l'opération d'extrusion de la matière plastique qui est une polyoléfine greffée au silane et non complétement réticulée.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'additif est choisi parmi les résines thermoplastiques susceptibles d'absorber le fart.

Selon un autre mode de réalisation l'additif comporte, en outre, une certaine quantité de fart et, plus spécialement, le fart est choisi parmi les cires de polyéthylène, les paraffines perfluorées et les farts du commerce.

Selon un autre aspect de l'invention, la polyoléfine et le ou les additifs sont greffés conjointement au silane.

La réticulation ultérieure de l'ensemble constitué par la matière plastique et l'additif permet d'obtenir un produit suffisamment résistant à l'abrasion exercée par la neige et aux basses températures pour constituer une semelle de ski présentant, de façon permanente, une bonne aptitude au glissement.

La présente invention sera mieux comprise d'ailleurs à l'aide

des exemples qui suivent qui illustrent le procédé sans toutefois le limiter.

Exemple 1

On introduit dans une extrudeuse un mélange composé de :

- 100 parties en poids d'un polyéthylène greffé au silane tel que celui commercialisé par la Sté Française SOGECAN sous la dénomination PGS ;
- environ 15 parties en poids d'éthylènevinylacétate (EVA) ;
- environ 2,5 parties en poids d'un mélange maître catalyseur tel que celui commercialisé par la Sté Française SOGECAN sous la dénomination MMC 2,5.

On procède immédiatement à l'extrusion de ce mélange pour obtenir une feuille continue d'environ 1 mm d'épaisseur, non réticulée.

On effectue le moulage du ski, en réalisant la semelle avec la feuille obtenue ci-avant et l'on obtient un ski équipé d'une semelle dont la réticulation va se poursuivre dans le temps. Cette réticulation qui s'effectue spontanément sous l'action de l'eau atmosphérique, peut être accélérée, le cas échéant, par l'action d'une solution aqueuse d'un sel d'étain tel que le dibutyldilaurate d'étain.

Une fois complétement réticulée, la semelle présente, en raison de la présence du capteur polaire constitué par l'éthylènevinylacétate incorporé dans le polyéthylène greffé au silane, une aptitude importante à l'absorption ultérieure de fart et, de ce fait, une aptitude améliorée au glissement, ceci avec une résistance à l'abrasion excellente et comparable à celle que l'on peut obtenir en utilisant du polyéthylène du type "fritté-tranché".

Exemple 2

On reprend les conditions de l'exemple 1 mais en remplaçant l'éthylènevinylacétate par une quantité équivalente de caoutchouc éthylène-propylène (EPR).

On obtient également une semelle présentant une aptitude importante à l'absorption ultérieure du fart, jointe à une excellente résistance à l'abrasion.

Exemple 3

On ajoute au mélange d'extrusion de l'exemple 1 quelques parties en poids de cire de polyéthylène et l'on reprend les conditions de fabrication de la semelle décrite dans l'exemple 1.

Exemple 4

On ajoute au mélange d'extrusion de l'exemple 1 quelques parties en poids de paraffine perfluorée et l'on reprend les conditions de fabrication de la semelle décrite dans l'exemple 1.

Exemple 5

On ajoute au mélange d'extrusion de l'exemple 1 quelques parties en poids de fart du commerce tel que celui commercialisé sous la marque VOLA reférence 0-301 ou 0-304 et l'on reprend les conditions de fabrication de la semelle décrite dans l'exemple.

Exemples 6, 7 et 8

On reprend les conditions des exemples 3,4 et 5, mais en partant du mélange d'extrusion de l'exemple 2.

On obtient dans tous les cas des semelles "autofartées" dans la masse de façon permanente du fait de l'excellente résistance à l'abrasion due à la réticulation ultérieure du produit.

La durée de cette réticulation peut varier de quelques jours à quelques mois. D'autre part, la quantité de mélange maître catalyseur à incorporer au polyéthylène greffé au silane, avant son introduction dans l'extrudeuse, peut, bien entendu, varier selon les conditions de travail, entre 0,1 et 3 % en poids pour un mélange maître catalyseur dosé à 2,5, l'impératif absolu étant que l'incorporation de l'additif soit effectuée sur le polyéthylène greffé non complètement réticulé ou, quand l'additif est lui-même greffé au silane en même temps que le polyéthylène, que l'ensemble ne soit pas complètement réticulé.

- REVENDICATIONS -

1- Procédé de fabrication de semelles de skis consistant à incorporer à la matière plastique servant à réaliser lesdites semelles un additif susceptible d'en améliorer les propriétés de glissement, caractérisé en ce que cette incorporation est effectuée avant l'opération d'extrusion de la matière plastique qui est une polyoléfine greffée au silane et non complètement réticulée.

2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'incorporation de l'additif est effectuée par greffage simultané dudit additif et du polyéthylène au silane.

3- Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que l'additif est choisi parmi les résines thermoplatiques polaires, dont l'aptitude à l'absorption du fart est supérieure à celle du polyéthylène haute densité classique.

4- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'additif comporte en outre une certaine quantité de fart.

5- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le fart est choisi parmi les cires de polyéthylène, les paraffines perfluorées et les farts du commerce.