



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 295 557 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) **A 63 C 5/056**
C 08 J 5/18
B 29 D 7/01
B 32 B 27/32
C 08 F 210/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 63 C / 342 019 8	(22)	25.06.90	(44)	07.11.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Germina Skifabrik Schmalkalden GmbH, Straße der DSF 124, O - 6080 Schmalkalden, DE
(72)	Zorn, Horst, Dipl.-Ing.; Holland-Jopp, Siegmund; Kretschmar, Bernd, Dipl.-Phys.; Meinert, Jürgen; Schumann, Torsten, Dipl.-Chem., DE
(73)	Germina Skifabrik Schmalkalden GmbH, O - 6080 Schmalkalden; Institut für Technologie der Polymere, O - 8010 Dresden, DE
(74)	Böbel u. Röhnicke, Patentanwälte, Hoher Wallgraben 45, O - 1157 Berlin, DE

(54)	Skilaufschlenbelag aus modifiziertem Polyethylen
------	---

(55) Skilaufohlenbelag; Polyethylen; Gleiteigenschaften; Prägen; Steighilfe; Langlaufski; Tourenski; Alpinski; Extrusion

(57) Skilaufohlenbelag aus modifiziertem Polyethylen, dessen Herstellung durch zwei nacheinander folgende Extrusionsvorgänge charakterisiert ist, wobei vor und während dem ersten Extrusionsvorgang nach bekannten Verfahren die Zumischung von verschiedenen Stoffgruppen zum Polyethylen vereinzelt oder in beliebiger Kombination vorgenommen wird und im zweiten Extrusionsvorgang die Formgebung erfolgt, so daß ein gleichmäßig hohes Gleitvermögen bei unterschiedlichen Schneebedingungen bewirkt wird.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von extrudierten Polyethylenfolien für Skilaufläpfe, **gekennzeichnet dadurch**, daß nacheinander zwei Extrusionsvorgänge erfolgen, wobei vor oder während dem ersten Extrusionsvorgang nach bekannten Verfahren die Zumischung von nachfolgend beschriebenen Stoffgruppen zum Polyethylen vereinzelt oder in beliebiger Kombination vorgenommen wird und im zweiten Extrusionsvorgang die Formgebung erfolgt.
 - 0,05 bis 25 Ma.-% der Rohstoffgruppe I
 - 0,05 bis 25 Ma.-% der Rohstoffgruppe II
 - 0,02 bis 5 Ma.-% der Rohstoffgruppe III
 - 0,01 bis 25 Ma.-% der Rohstoffgruppe IV
 - 0,01 bis 25 Ma.-% der Rohstoffgruppe V
 - 0,01 bis 25 Ma.-% der Rohstoffgruppe VI
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Rohstoffgruppe I aus einem Gemisch fester Alkane mit einem Erstarrungspunkt von 50–65°C und einem Ölgehalt unter 4% besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Rohstoffgruppe II aus hochmolekularen, vorwiegend geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einer bevorzugten Kettenlänge von 18–32 C-Atomen, einem Erstarrungspunkt von 40–57°C und einem Ölgehalt unter 4% besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Rohstoffgruppe III aus niedermolekularen Ethylenpolymerisataten vorzugsweise ohne funktionelle Gruppen und mit einem Erstarrungspunkt von 90–120°C oder Compounds von vorgenannten Stoffen mit Paraffinen besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Rohstoffgruppe IV aus hochmolekularen Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren mit vorzugsweise einer Dichte von 0,950–0,959 und einem Schmelzindex von 6,1–12,0 g/10 min bei 100°C oder Compounds aus o. g. Stoffen besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Rohstoffgruppe V aus feinkörnigem Polytetrafluorethylen mit einer durchschnittlichen Korngröße kleiner 10 µm, vorzugsweise zwischen 1–5 µm besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Rohstoffgruppe VI aus feinkörnigem Ruß besteht.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Flachfolien aus modifiziertem Polyethylen für Skiläpfe, die für unterschiedlichste Schneebedingungen sehr gute Gleiteigenschaften besitzen und das Prägen von Steighilfen mit geometrischen Formen durch ein gutes Fließverhalten unterstützen. Diese Skiläpfe werden zur Produktion von Langlauf-, Touren- und Alpinski verwendet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für Skiläpfe werden Flachfolien aus Polyethylen nach Sinter- oder Extrusionsverfahren hergestellt. Dabei besitzen die nach dem Extrusionsverfahren produzierten Flachfolien in den entscheidenden qualitativen Faktoren für den Skilauf insbesondere bei den Gleiteigenschaften Nachteile. Jedoch ist die Herstellung der mittels Sinterverfahren gefertigten Skiläpfe kosten-, material- und zeitaufwendiger und damit die Anwendung nur auf den Leistungsbereich beschränkt. Ausgehend von dem vorstehend dargestellten Sachverhalt werden im Stand der Technik verschiedene Lösungen beschrieben, die eine Verbesserung der Eigenschaften der nach dem Extrusionsverfahren hergestellten Flachfolien aus Polyethylen für den Skilauf ermöglichen sollen.

In der DE 211 4319 wird erläutert, daß dem Granulat vor der Extrusion Kohlenstoffasern in Kurzform zugemischt werden. Dieses Verfahren führt jedoch bedingt durch die abrasive Wirkung der Kohlenstoffaser zum hohen Verschleiß der Extrusionswerkzeuge und hat weiterhin den Nachteil, daß die Gleiteigenschaften resultierend aus der nicht ausreichenden Haftfestigkeit der Kohlenstoffasern im Polyethylen negativ beeinflußt werden.

Auch die mit der Bestrahlung der Skiläpfe, wie sie die CH-PS 601.394 und AT-PS 354.913 beschreiben, konzipierten Effekt wurden in bezug auf die Verbesserung der Gleitreibung im Praxistest nicht nachgewiesen. Hinzu kommt, daß der Bestrahlungsvorgang mit einem hohen technologischen Aufwand verbunden ist.

In weiteren Erfindungsbeschreibungen, wie der DR-PS 2.934.309, DE-PS 2.895.406 und der DD-PS 264.858 werden dem Polyethylengrundmaterial Zusatzstoffe beigegeben, wie z. B. PTFE und/oder Zinkstearat, Ruß und Polysiloxan. Alle diese Lösungsvorschläge weisen gemeinsam den Nachteil auf, daß die Zusatzstoffe nicht homogen im Querschnitt der Skiläpfe verteilt sind, die Haftung zwischen Zusatzstoff und Matrix unzureichend ist und folglich die beabsichtigte Verbesserung der Gleitreibung nicht gleichmäßig bei längerem Gebrauch realisierbar ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung von Skilaufohlenbelägen auf der Basis von modifiziertem Polyethylen zur Erzielung eines gleichmäßigen hohen Gleitvermögens bei unterschiedlichen Schneebedingungen und bei langer Gebrauchsdauer sowie zur guten Ausbildung der geometrischen Form von Steighilfen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Flachfolien für Skilaufohlen auf der Basis von modifiziertem Polyethylen zu entwickeln, das ein gleichmäßiges hohes Gleitvermögen bei unterschiedlichen Schneebedingungen und bei langer Gebrauchsdauer sowie zur guten Ausbildung der geometrischen Form von Steighilfen gewährleistet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß für die Herstellung der Flachfolie für Skilaufohlen ein für die Verarbeitung bekanntes Polyethylen hoher Dichte ($\rho = 0,940 \dots 0,965 \text{ g/cm}^3$), MFI (49 N, 190°C) = 0,10...0,45 g/10 min als Ausgangsmaterial eingesetzt wird und zwei Extrusionsvorgänge nacheinander durchgeführt werden, wobei im zweiten Extrusionsvorgang die Formgebung zur Flachfolie erfolgt.

Erfindungswesentlich ist weiterhin, daß vor oder während dem ersten Extrusionsvorgang nach üblichen Verfahren die Zumischung von Stoffgruppen einzeln oder in Kombinate konkret bezogen auf die Optimierung eines gleichmäßigen hohen Gleitvermögens zugeschnitten auf die speziellen Schneebedingungen vorgenommen wird.

Diese Stoffgruppen können bestehen aus einem Gemisch fester Alkane mit einem Erstarrungspunkt von 50–65°C und einem Ölgehalt unter 4%, aus hochmolekularen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einer bevorzugten Kettenlänge von 18–33 C-Atomen, einem Erstarrungspunkt von 40–57°C und einem Ölgehalt unter 4%, aus niedermolekularem Ethylenpolymerisaten vorzugsweise ohne funktionelle Gruppen und mit einem Erstarrungspunkt von 90–120°C oder Compounds von vorgenannten Stoffen mit Paraffinen, aus hochmolekularen Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren mit vorzugsweise einer Dichte von 0,950–0,959 und einem Schmelzindex von 6,1–12,0 g/10 min bei 100°C oder Compounds aus den genannten Stoffen, aus feinkörnigem Polytetrafluorethylen mit einer durchschnittlichen Kerngröße unter 10 µm, vorzugsweise zwischen 1–5 µm sowie aus feinkörnigem Ruß.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine homogene Verteilung der Stoffgruppen bezogen auf den Querschnitt und die Länge der Skilaufohlenbeläge erreicht. Darauf aufbauend wird in Verbindung mit der guten Haftung der einzelnen Stoffgruppen zur Polyethylenmatrix sowie deren natürlicher Abrieb im Schnee ein gleichmäßig hohes Gleitvermögen bei einer langen Gebrauchsdauer gewährleistet. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, durch eine entsprechende Kombination der beschriebenen Stoffgruppen das gleichmäßig hohe Gleitvermögen bei einer langen Gebrauchsdauer auf unterschiedliche Schneebedingungen zu optimieren.

Die gute Formbarkeit des erfindungsgemäß modifizierten Polyethylens gewährleistet während des üblichen Preßvorgangs die gute geometrische Formgebung von Steighilfeprofilen.

Ausführungsbeispiel

In einer Extrusionsanlage wurde mit bekannten Betriebsbedingungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Flachfolie mit einer Stärke von 1,0 mm aus einem PE-HD ($\rho = 0,951 \text{ g/cm}^3$) MFI (49 N; 190°C) = 0,8 g/10 min als Ausgangsmaterial mit Anteilen der Stoffgruppen Hartparaffinvollraffinat 8,70%, Oxydationsparaffin 3,90%, Polyethylenwachs 2,40% und Miravithen 2,4% hergestellt.

Aus der Flachfolie wurden Laufohlen für Langlaufski hergestellt und in den üblichen technologischen Bedingungen zu Langlaufski verarbeitet.

Diese Ski mit den erfindungsgemäßen Skilaufohlen wurden mit Ski, die mit international führenden Skilaufohlen der Bezeichnung P-tex der Firma Intermontana Sport und R867 der Firma Isosport versehen waren, unter den Schneebedingungen naß, grobkörnig bis vereist getestet. Die dabei erreichten Ergebnisse des Gleittestes als Zeit- und Wegmessung bei konkret definierten Parametern sind in der nachstehenden Tabelle als Mittelwert einer Meßreihe dargestellt.

Testergebnisse

Einheit	international führende Ski-laufohlenbeläge	erfindungsgemäßer Ski-laufohlenbelag	Ergebnis erfindungsgemäßer Skilaufohlenbelag
1. Gleittest mit Zeitmessung			
Sekunde	9,10	8,99	101,2%
2. Gleittest mit Wegmessung			
Meter	7,41	8,56	115,5%

Die erreichten Testergebnisse beweisen, daß mit dem erfindungsgemäßen Skilaufohlenbelag im Vergleich zu den international führenden Skilaufohlenbelägen, die ausschließlich mit den kosten-, zeit- und materialaufwendigen Sinterverfahren hergestellt werden, ein verbessertes Gleitvermögen realisiert worden ist.