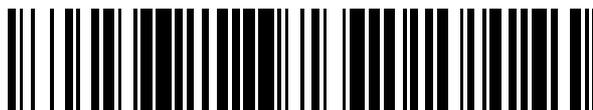


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 719**

51 Int. Cl.:

<b>D06M 10/02</b>	(2006.01) <b>A43B 7/12</b>	(2006.01)
<b>D06M 14/20</b>	(2006.01) <b>A43B 23/06</b>	(2006.01)
<b>D06M 14/22</b>	(2006.01)	
<b>D06M 14/24</b>	(2006.01)	
<b>D06M 14/26</b>	(2006.01)	
<b>D06M 14/28</b>	(2006.01)	
<b>D06M 14/30</b>	(2006.01)	
<b>D06M 14/32</b>	(2006.01)	
<b>D06M 14/34</b>	(2006.01)	
<b>D06M 14/36</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2008 E 08775954 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2012 EP 2167724**

54 Título: **Procedimiento para la impermeabilización líquida de un artículo de calzado mediante polimerización de injerto por plasma**

30 Prioridad:

**17.07.2007 GB 0713827**  
**30.10.2007 GB 0721205**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.03.2013**

73 Titular/es:

**P2I LTD (100.0%)**  
**UNIT 14, CENTRAL 127 MILTON PARK**  
**ABINGDON, OXFORDSHIRE OX14 4SA, GB**

72 Inventor/es:

**COULSON, STEPHEN**

74 Agente/Representante:

**ZEA CHECA, Bernabé**

**ES 2 397 719 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la impermeabilización líquida de un artículo de calzado mediante polimerización de injerto por plasma

5 [0001] La presente invención se refiere a un método para la protección de un artículo, especialmente un artículo de confección o calzado, del aumento de peso debido a la captación de líquido. En particular, la presente invención se refiere a un método para la protección de un artículo, especialmente un artículo de confección o calzado, del aumento de peso debido a la captación de líquido que comprende la exposición de dicho artículo a plasma en estado gaseoso durante un período de tiempo suficiente para permitir que se forme una capa polimérica sobre la superficie del artículo.

15 [0002] Los productos químicos repelentes de líquidos que se pueden aplicar a rollos de tejido, que incluyen materiales tales como polímeros sintéticos, por ejemplo polipropileno, poliéster y nailon, fibras naturales, por ejemplo algodón, celulosa y cuero se han producido por compañías tales como Dupont, Clariant, 3M, Asahi, y Daikin. Estas técnicas han proporcionado materiales con muy buenos niveles de resistencia tanto a aceites como a agua, además de ser capaces de minimizar la aparición de manchas. A menudo se hace referencia a estos tratamientos como repelente al agua duradero (DWR).

20 [0003] Cuando se fabrican productos tales como prendas de vestir o calzado que se desea que tengan un grado de resistencia a líquidos o sean impermeables, es probable que uno de los componentes principales usados sea un material al que se haya provisto de resistencia al agua mediante el uso de un DWR. Además, estos acabados DWR se pueden proporcionar a una amplio número de productos tales como tiendas, paraguas, sacos de dormir, toldos y una diversidad de otros materiales de exterior o de protección proporcionando un buen nivel de protección global frente a los líquidos.

25 [0004] Se han investigado otras aproximaciones para impartir resistencia a líquidos que incluyen procedimientos de lavado después de la fabricación y el uso de formulaciones de pulverización.

30 [0005] Aunque los rollos de tejido se pueden tratar de la manera descrita anteriormente para otorgarles elevados niveles de repelencia al agua, estos materiales se deben convertir a continuación en productos. En el caso de productos tales como prendas de vestir o calzado, se requieren otros componentes tales como costuras, cierres, cordones, cremalleras, suelas, forros, plantillas, etc. Estos componentes adicionales pueden no ser inherentemente resistentes a líquidos por sí mismos o puede ser difícil convertirlos en resistentes a líquidos debido a factores tales como el rendimiento energético desfavorable de disolución o la incompatibilidad física con el procedimiento. Además, los procedimientos involucrados en la fabricación del producto, tales como el cosido, crearán por sí mismos áreas adicionales en el producto que no proporcionarán el nivel de protección requerido por el usuario final. La entrada de agua a través de las costuras del calzado o las prendas de vestir, por ejemplo, convertirán el producto en inaceptable para el portador del mismo.

40 [0006] Tomando el calzado como ejemplo, los zapatos a menudo se diseñan de manera que no se pueden aplicar repelentes al agua duraderos (DWRs) convencionales que les otorgue un buen nivel de protección debido a una gran diversidad de aspectos relacionados con el diseño tales como la necesidad de orificios en los materiales por motivos estéticos o de ventilación, o la elección de materiales y tecnologías de unión. Un problema adicional, y a menudo más importante, es el aumento de captación de agua del zapato completo que puede conducir a un aumento significativo en el peso, especialmente en condiciones húmedas. Por lo tanto, el portador del calzado tiene que gastar más energía al llevar un importante peso adicional de agua ahora presente tanto en el propio zapato como absorbido en los materiales. Esto también puede ocurrir cuando se usan barreras físicas tales como membranas, como las que se comercializan con el nombre Sympatex, Gore-tex y Event, que pueden contar o no contar con un DWR aplicado al material de la parte superior que cubre la membrana. En este caso, el agua puede penetrar y se puede acumular entre el tejido exterior de la parte superior y la membrana y por lo tanto producir un aumento de peso.

55 [0007] El calzado o la prenda que usa membranas para reivindicar el mayor nivel de "impermeabilidad al agua" siempre consiste en un tejido exterior con un DWR que está cosido o unido de alguna forma al resto del calzado o prenda y depende en gran medida de esto para mantener la transpirabilidad y el confort. A pesar de que la integridad de la membrana puede prevenir la entrada de agua en la cavidad del pie o en el interior del calzado, puede ocurrir que el agua penetre en esta parte exterior conduciendo a un importante aumento de peso.

60 [0008] La efectividad de los procedimientos de lavado y de pulverización variará de un producto a otro dependiendo de los materiales usados. También pueden surgir dificultades para conseguir la cobertura completa del artículo, ya que solo una pequeña sección que quede desprotegida puede conducir a una entrada de líquido abundante, disminuyendo de esta manera la protección que se puede alcanzar.

65 [0009] Por lo tanto, continúa existiendo una necesidad de métodos perfeccionados que proporcionen tratamientos para artículos tales como calzado y prendas de vestir que consigan una protección de impermeabilización a líquidos

adecuada pero que también eviten el aumento de peso debido a la captación de líquido, reduciendo de esta manera la carga del portador de los mismos.

5 **[0010]** Las técnicas de deposición de plasma se han usado con bastante frecuencia para conseguir la deposición de recubrimientos poliméricos sobre una diversidad de superficies, y en particular sobre superficies de tejido. Esta técnica se reconoce por ser una técnica limpia y seca, y que genera pocos residuos en comparación con los métodos químicos húmedos convencionales. Usando este método, se generan plasmas a partir de moléculas orgánicas, que están sometidos a un campo eléctrico. Cuando esto se hace en presencia de un sustrato, los radicales del compuesto en el plasma polimerizan sobre el sustrato. La síntesis convencional de polímeros tiende a producir estructuras que contienen unidades de repetición que tienen una gran semejanza con la especie de monómero, mientras que la red de polímero generada usando un plasma puede ser extremadamente compleja. Las propiedades del recubrimiento resultante pueden depender de la naturaleza del sustrato así como de la naturaleza del monómero usado y de las condiciones en las que este se deposita.

15 **[0011]** Se desvela la provisión de recubrimientos repelentes de agua mediante polimerización por plasma en el documento de Patente W02005/089961, que describe el uso de un campo pulsado, y en el documento de Patente EP1557489, que describe recubrimientos de un halopolímero en particular.

20 **[0012]** El documento de Patente US 5622773 desvela el tratamiento de materiales antibalísticos efectivos en un plasma de gases orgánicos que actúan hidrofóbicamente.

25 **[0013]** El documento de Patente WO 2007/083124 se refiere al tratamiento de un artículo de confección de moda, de un complemento de confección o de un tejido doméstico mediante polimerización por plasma para protegerlo de la contaminación por líquidos.

30 **[0014]** Los presentes inventores han descubierto que mediante el uso de una tecnología mejorada de plasma, se puede conseguir no solamente un alto grado de protección de impermeabilización líquida sino también se demuestra una importante reducción en la captación de agua del artículo completo en lo que respecta al artículo mejorado con el tratamiento por plasma en comparación con su homólogo sin tratar. La fase gaseosa permite una completa penetración en productos finales tridimensionales complejos y la ionización permite la unión de los grupos funcionales repelentes de líquidos a todos los componentes del producto, con independencia del material con el que se haya fabricado el componente. Esto da como resultado productos diseñados molecularmente a medida con una captación mínima de agua y por lo tanto el portador de los mismos "lleva" menos peso, lo que conduce a un menor gasto de energía.

35 **[0015]** Por lo tanto, la presente invención proporciona un método para la protección de un artículo de calzado del aumento de peso debido a la captación de líquido que comprende la exposición de dicho artículo completo incluyendo los cierres a plasma en estado gaseoso durante un período de tiempo suficiente para permitir que se cree una capa protectora sobre la superficie del artículo.

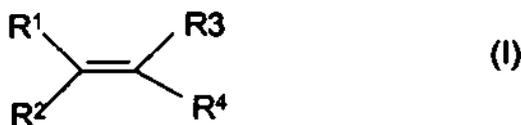
40 Como se usa en la presente memoria, la expresión "en estado gaseoso" se refiere a gases o vapores, solos o bien en una mezcla, así como aerosoles.

45 **[0016]** La expresión "capa protectora" se refiere a una capa, especialmente una capa polimérica, que proporciona cierta protección frente al daño por líquidos, y en particular son repelentes de líquidos (tales como repelentes de aceite y agua). Las fuentes de líquidos de las que se protegen los artículos incluyen líquidos medioambientales tales como agua, y en particular lluvia, así como cualquier otro aceite o líquido que se pueda derramar accidentalmente.

50 **[0017]** El método según la presente invención se pueda aplicar adecuadamente a un artículo de calzado o a una prenda, en particular a un artículo de calzado o a una prenda que se usa en actividades deportivas, tal como calzado para correr o zapatillas deportivas.

55 **[0018]** Se puede usar adecuadamente cualquier compuesto o gas monomérico que experimente polimerización por plasma para formar una capa de recubrimiento polimérico repelente al agua sobre la superficie del artículo. Los monómeros adecuados que se pueden usar incluyen los que se conocen en la técnica por ser capaces de producir recubrimientos poliméricos repelentes al agua sobre sustratos mediante polimerización por plasma que incluyen, por ejemplo, compuestos carbonáceos que tienen grupos funcionales reactivos, particularmente compuestos perfluorados en los que predominan básicamente los grupos  $-CF_3$  (véase el documento de Patente WO 97/38801), alquenos perfluorados (Wang et al., Chem Mater 1996, 2212-2214), compuestos insaturados que contienen hidrógeno que contienen opcionalmente átomos de halógeno o compuestos orgánicos perhalogenados de al menos 10 átomos de carbono (véase el documento de patente WO 98/58117), compuestos orgánicos que comprenden dos dobles enlaces (documento de Patente WO 99/64662), compuestos orgánicos saturados que tienen una cadena de alquilo opcionalmente sustituida de al menos 5 átomos de carbono en la cual se inserta opcionalmente un heteroátomo (documento de Patente WO 00/05000), alquinos opcionalmente sustituidos (documento de Patente WO 00/20130), alquenos sustituidos con poliéter (documento de Patente US 6482531B) y macrociclos que contienen al menos un heteroátomo (documento de Patente US 6329024B).

[0019] Preferentemente, se proporciona el artículo con un recubrimiento polimérico formado por la exposición del artículo a plasma que comprende un compuesto de fórmula (I)



en la cual  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituido con halo; y  $\text{R}^4$  es un grupo  $\text{X-R}^5$  en el cual  $\text{R}^5$  es un grupo alquilo o haloalquilo y X es un enlace; un grupo de fórmula  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Y}-$  en la cual n es un número entero de 1 a 10 e Y es un enlace o un grupo sulfonamida; o un grupo  $-(\text{O})_p\text{R}^6(\text{O})_q(\text{CH}_2)_t-$  en el cual  $\text{R}^6$  es arilo opcionalmente sustituido con halo, p es 0 o 1, q es 0 o 1 y t es 0 o un número entero de 1 a 10, con la condición de que cuando q sea 1, t es distinto de 0, durante un período de tiempo suficiente para permitir que se forme una capa polimérica protectora sobre la superficie del artículo.

[0020] Los grupos haloalquilo adecuados para  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^5$  son grupos fluoroalquilo. Las cadenas de alquilo puede ser lineales o ramificadas y pueden incluir restos cíclicos.

[0021] Para  $\text{R}^5$ , las cadenas de alquilo comprenden adecuadamente 2 o más átomos de carbono, adecuadamente 2-20 átomos de carbono y preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono.

[0022] Para  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$ , se prefieren generalmente las cadenas de alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono.

[0023] Preferentemente  $\text{R}^5$  es un haloalquilo, y más preferentemente un grupo perhaloalquilo, particularmente un grupo perfluoroalquilo de fórmula  $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$  en la cual m es un número entero mayor o igual a 1, adecuadamente 1-20, y preferentemente 4-12 tal como 4, 6 o 8.

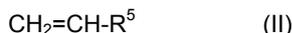
[0024] Los grupos alquilo adecuados para  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  tienen de 1 a 6 átomos de carbono.

[0025] En una realización, al menos uno de  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  es hidrógeno. En una realización particular  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  son todos hidrógeno. Sin embargo, en aún otra realización adicional  $\text{R}^3$  es un grupo alquilo tal como metilo o propilo.

[0026] Cuando X sea un grupo  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$   $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Y}-$ , n es un número entero que proporciona un grupo espaciador adecuado. En particular, n es de 1 a 5, de forma preferente aproximadamente 2.

[0027] Los grupos sulfonamida adecuados para Y incluyen los de fórmula  $-\text{N}(\text{R}^7)\text{SO}_2^-$  en la cual  $\text{R}^7$  es hidrógeno o alquilo tal como alquilo  $\text{C}_{1-4}$ , en particular metilo o etilo.

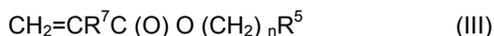
[0028] En una realización, el compuesto de fórmula (I) es un compuesto de fórmula (II)



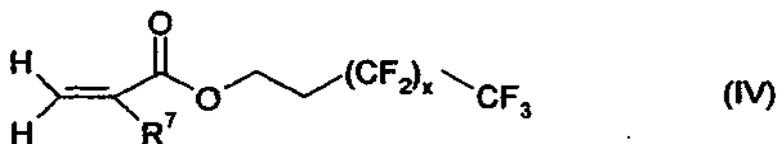
en la cual  $\text{R}^5$  es como se ha definido anteriormente con respecto a la fórmula (I).

[0029] En los compuestos de fórmula (II), X en la fórmula (I) es un enlace.

[0030] Sin embargo, en una realización preferente, el compuesto de fórmula (I) es un acrilato de fórmula (III)



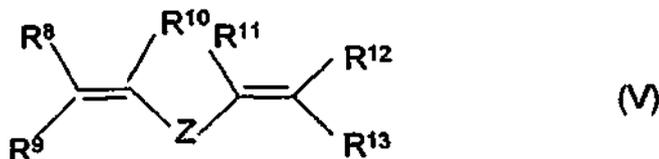
en la cual n y  $\text{R}^5$  son como se han definido anteriormente con respecto a la fórmula (I) y  $\text{R}^7$  es hidrógeno, alquilo  $\text{C}_{1-10}$ , o haloalquilo  $\text{C}_{1-10}$ . En particular  $\text{R}^7$  es hidrógeno o alquilo  $\text{C}_{1-6}$  tal como metilo. Un ejemplo particular de un compuesto de fórmula (III) es un compuesto de fórmula (IV)



en la cual  $\text{R}^7$  es como se ha definido anteriormente, y en particular es hidrógeno y x es un número entero de 1 a 9, por ejemplo de 4 a 9, y preferentemente 7. En ese caso, el compuesto de fórmula (IV) es acilato de 1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecilo.

[0031] Alternativamente, se puede formar un recubrimiento polimérico mediante la exposición del artículo a plasma que comprende uno o más compuestos monoméricos orgánicos, al menos uno de los cuales comprende dos dobles enlaces carbono-carbono, durante un período de tiempo suficiente para permitir que se forme una capa polimérica sobre la superficie.

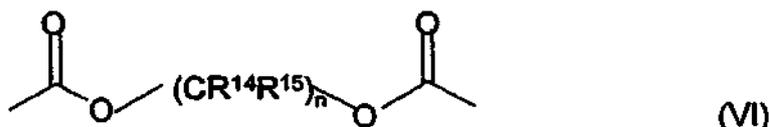
[0032] El compuesto con más de un doble enlace comprende adecuadamente un compuesto de fórmula (V)



en la cual  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ , y  $R^{13}$  se seleccionan todos independientemente entre hidrógeno, halo, alquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituido con halo; y Z es un grupo puente.

[0033] Los ejemplos de grupos puente Z adecuados para su uso en el compuesto de fórmula (V) son los conocidos en la técnica de polímeros. En particular incluyen grupos alquilo opcionalmente sustituidos en los cuales se pueden intercalar átomos de oxígeno. Los sustituyentes opcionales adecuados para los grupos puente Z incluyen grupos perhaloalquilo, en particular grupos perfluoroalquilo.

[0034] En una realización particularmente preferente, el grupo puente Z incluye uno o más grupos aciloxi o éster. En particular, el grupo puente de fórmula Z es un grupo de sub-fórmula (VI)

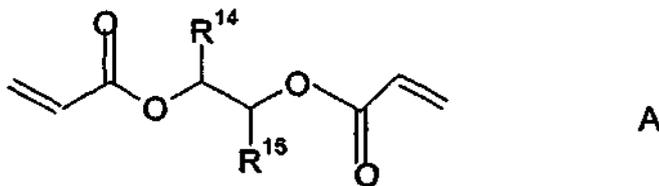


en la cual n es un número entero de 1 a 10, adecuadamente de 1 a 3, y cada  $R^{14}$  y  $R^{15}$  se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo o haloalquilo.

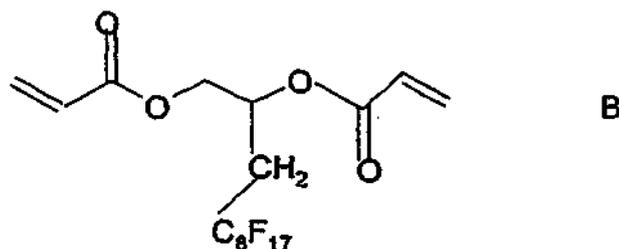
[0035] Adecuadamente,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ , y  $R^{13}$  son haloalquilo tal como fluoroalquilo, o hidrógeno. En particular todos ellos son hidrógeno.

[0036] Adecuadamente, el compuesto de fórmula (V) contiene al menos un grupo haloalquilo, preferentemente un grupo perhaloalquilo.

[0037] Los ejemplos particulares de compuestos de fórmula (V) incluyen los siguientes:



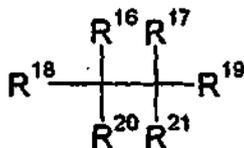
en la cual  $R^{14}$  y  $R^{15}$  son como se han definido anteriormente, con la condición de que al menos uno de  $R^{14}$  o  $R^{15}$  sea distinto de hidrógeno. Un ejemplo particular de tal compuesto es un compuesto de fórmula B.



[0038] En un aspecto adicional, el recubrimiento polimérico se forma mediante la exposición del artículo a plasma que comprende un compuesto orgánico saturado monomérico, comprendiendo dicho compuesto una cadena alquilo opcionalmente sustituida de al menos 5 átomos de carbono en la cual se intercala opcionalmente un heteroátomo, durante un período de tiempo suficiente para permitir que se forme una capa polimérica sobre la superficie.

5 **[0039]** El término "saturado", como se usa en la presente memoria, significa que el monómero no contienen enlaces múltiples (es decir enlaces dobles o triples) entre dos átomos de carbono que no forman parte de un anillo aromático. El término "heteroátomo" incluye átomos de oxígeno, azufre, silicio o nitrógeno. Cuando se intercala un átomo de nitrógeno en una cadena de alquilo, estará sustituido de modo que forme una amina secundaria o terciaria. De forma análoga, los átomos de silicio estarán sustituidos de forma apropiada, por ejemplo con dos grupos alcoxi.

**[0040]** Compuestos orgánicos monoméricos particularmente adecuados son los de fórmula (VII)



10 (VII)

15 en la cual  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$  y  $R^{20}$  se seleccionan independientemente entre hidrógeno, halógeno, alquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituido con halo; y  $R^{21}$  es un grupo  $X-R^{22}$  en el cual  $R^{22}$  es un grupo alquilo o haloalquilo y X es un enlace; un grupo de fórmula  $-C(O)O(CH_2)_xY-$  en la cual x es un número entero de 1 a 10 e Y es un enlace o un grupo sulfonamida; o un grupo  $-(O)_pR^{23}(O)_s(CH_2)_t-$  en el cual  $R^{23}$  es arilo opcionalmente sustituido con halo, p es 0 o 1, s es 0 o 1 y t es 0 o un número entero de 1 a 10, con la condición de que cuando s sea 1, t es distinto de 0.

20 **[0041]** Los grupos haloalquilo adecuados para  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ , y  $R^{20}$  son grupos fluoroalquilo. Las cadenas de alquilo pueden ser lineales o ramificadas y pueden incluir restos cíclicos y tener, por ejemplo, de 1 a 6 átomos de carbono.

**[0042]** Para  $R^{22}$ , las cadenas de alquilo comprenden adecuadamente 1 o más átomos de carbono, adecuadamente 1-20 átomos de carbono y preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono.

25 **[0043]** Preferentemente  $R^{22}$  es un haloalquilo, y más preferentemente un grupo perhaloalquilo, particularmente a un grupo perfluoroalquilo de fórmula  $C_zF_{2z+1}$  en la cual z es un número entero mayor o igual a 1, adecuadamente 1-20, y preferentemente 6-12 tal como 8 o 10.

30 **[0044]** Cuando X sea un grupo  $-C(O)O(CH_2)_yY-$ , y es un número entero que proporciona un grupo espaciador adecuado. En particular, y es de 1 a 5, de forma preferente aproximadamente 2.

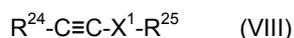
**[0045]** Los grupos sulfonamida adecuados para Y incluyen los de fórmula  $-N(R^{23})SO_2^-$  en la cual  $R^{23}$  es hidrógeno, alquilo o haloalquilo tal como alquilo  $C_{1-4}$ , en particular metilo o etilo.

35 **[0046]** Los compuestos monoméricos usados en el método de la presente invención comprenden preferentemente un alcano  $C_{6-25}$  opcionalmente sustituido con halógeno, en particular un perhaloalcano, y especialmente un perfluoroalcano.

40 **[0047]** En aún otra alternativa, el artículo se expone a plasma que comprende un alquino opcionalmente sustituido durante un período de tiempo suficiente para permitir que se forme una capa polimérica sobre la superficie.

45 **[0048]** Los compuestos de alquino usados adecuadamente en el método de la presente invención comprenden cadenas de átomos de carbono, incluyendo uno o más triples enlaces carbono-carbono. Se puede intercalar opcionalmente un heteroátomo en las cadenas y estas pueden portar sustituyentes que incluyen anillos y otros grupos funcionales. Las cadenas adecuadas, que pueden ser lineales o ramificadas, tienen de 2 a 50 átomos de carbono, más adecuadamente de 6 a 18 átomos de carbono. Pueden estar presentes en el monómero usado como material de partida, o bien se pueden crear en el monómero en la aplicación del plasma, por ejemplo mediante apertura de anillo.

50 **[0049]** Compuestos orgánicos monoméricos particularmente adecuados son los de fórmula (VIII)



55 en la cual  $R^{24}$  es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituido con halo;  $X^1$  es un enlace o un grupo puente; y  $R^{25}$  es un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo opcionalmente sustituido con halógeno.

**[0050]** Los grupos puente  $X^1$  adecuados incluyen grupos de fórmulas  $-(CH_2)_s$ ,  $-CO_2(CH_2)_p-$ ,  $-(CH_2)_pO(CH_2)_q-$ ,  $-(CH_2)_pN(R^{26})(CH_2)_q-$ , y  $-(CH_2)_pN(R^{26})SO_2-$ , en las cuales s es 0 o un número entero de 1 a 20, p y q se seleccionan

independientemente entre números enteros de 1 a 20; y R<sup>26</sup> es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo. Los grupos alquilo particulares para R<sup>26</sup> incluyen alquilo C<sub>1-6</sub>, en particular, metilo o etilo.

5 [0051] Cuando R<sup>24</sup> sea alquilo o haloalquilo, generalmente es preferente que tenga de 1 a 6 átomos de carbono.

[0052] Los grupos haloalquilo adecuados para R<sup>24</sup> incluyen grupos fluoroalquilo. Las cadenas de alquilo pueden ser lineales o ramificadas y pueden incluir restos cíclicos. Sin embargo, R<sup>24</sup> es preferentemente hidrógeno.

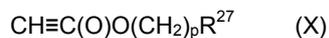
10 [0053] R<sup>25</sup> es preferentemente un haloalquilo, y más preferentemente un grupo perhaloalquilo, particularmente un grupo perfluoroalquilo de fórmula C<sub>r</sub>F<sub>2r+1</sub> en la cual r es un entero mayor o igual a 1, adecuadamente 1-20, y preferentemente 6-12 tal como 8 o 10.

[0054] En una realización preferente, el compuesto de fórmula (VIII) es un compuesto de fórmula (IX)



en la cual s es como se ha definido anteriormente y R<sup>27</sup> es haloalquilo, en particular un perhaloalquilo tal como un grupo perfluoro C<sub>6-12</sub> tal como C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>.

20 [0055] En una realización alternativa preferente, el compuesto de fórmula (VIII) es un compuesto de fórmula (X)



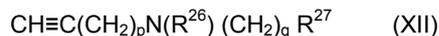
25 en la cual p es un número entero de 1 a 20, y R<sup>27</sup> es como se ha definido anteriormente con respecto a la fórmula (IX) anterior, en particular un grupo C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>. Preferentemente en este caso, p es un número entero de 1 a 6, de la forma más preferente aproximadamente 2.

[0056] Otros ejemplos de compuestos de fórmula (I) son los compuestos de fórmula (XI)



en la cual p es como se ha definido anteriormente, pero en particular es 1, q es como se ha definido anteriormente pero en particular es 1, y R<sup>27</sup> es como se ha definido con respecto a la fórmula (IX), en particular un grupo C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>;

35 o compuestos de fórmula (XII)



40 en la cual p es como se ha definido anteriormente, pero en particular es 1, q es como se ha definido anteriormente pero en particular es 1, R<sup>26</sup> es como se ha definido anteriormente pero en particular es hidrógeno, y R<sup>27</sup> es como se ha definido con respecto a la fórmula (IX), en particular un grupo C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>;

o compuestos de fórmula (XIII)



en la cual p es como se ha definido anteriormente, pero en particular es 1, R<sup>26</sup> es como se ha definido anteriormente pero en particular es etilo, y R<sup>27</sup> es como se ha definido con respecto a la fórmula (IX), en particular un grupo C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>.

50 [0057] En una realización alternativa, el monómero de alquino usado en el procedimiento es un compuesto de fórmula (XIV)



55 en la cual R<sup>28</sup> es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituido con halo, y R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup> y R<sup>31</sup> se seleccionan independientemente entre alquilo o alcoxi, en particular alquilo o alcoxi C<sub>1-6</sub>.

[0058] Los grupos R<sup>28</sup> preferentes son hidrógeno o alquilo, en particular alquilo C<sub>1-6</sub>.

60 [0059] Los grupos R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup> y R<sup>31</sup> preferentes son alcoxi C<sub>1-6</sub>, en particular etoxi.

[0060] Las condiciones precisas en las que tiene lugar la polimerización por plasma de una manera efectiva variarán dependiendo de factores tales como la naturaleza del polímero, el artículo que se va a tratar, etc., y se determinarán usando métodos de rutina conocidos en la técnica.

65 [0061] Los plasma adecuados para su uso en el método de la presente invención incluyen plasmas de no equilibrio tales como los generados mediante radiofrecuencias (RF), microondas o corriente continua (DC). Se pueden operar

a presión atmosférica o a presiones inferiores a la atmosférica como se conoce en la técnica. Sin embargo, se generan en particular mediante radiofrecuencias (RF).

5 [0062] Se pueden usar diversas formas de equipamiento para generar plasmas gaseosos. Generalmente, estas comprenden envases o cámaras de plasma en las cuales se generan los plasmas. Los ejemplos particulares de tal equipamiento se describen por ejemplo en los documentos de Patente WO2005/089961 y WO02/28548, pero están disponibles muchos otros aparatos generadores de plasma convencionales.

10 [0063] En el método, en general, el sustrato que se va a tratar se coloca dentro de una cámara de plasma junto con uno o más monómeros, que son capaces de generar la sustancia polimérica objetivo, en estado básicamente gaseoso, se provoca una descarga luminosa dentro de la cámara y se aplica un voltaje adecuado, que puede ser preferentemente pulsada.

15 [0064] Como se usa en la presente memoria, la expresión "en estado básicamente gaseoso" se refiere a gases o vapores, bien solos o en una mezcla, así como a aerosoles.

20 [0065] El gas presente en el interior de la cámara de plasma puede comprender un vapor del compuesto monomérico solo, pero se puede combinar con un gas portador, en particular, un gas inerte tal como helio o argón. En particular el helio es el gas portador preferente, si se necesita un portador, ya que esto puede minimizar la fragmentación del monómero.

25 [0066] Cuando se usa como una mezcla, las cantidades relativas del vapor de monómero con respecto al gas portador se determinan adecuadamente según procedimientos que son convencionales en la técnica. La cantidad de monómero añadida dependerá en cierta medida de la naturaleza del monómero en particular que se va a usar, de la naturaleza del sustrato, del tamaño de la cámara de plasma, etc. Generalmente, en el caso de cámaras convencionales, el monómero se suministra en una cantidad de 50-1000 mg/minuto, por ejemplo en una cantidad de 10-150 mg/minuto. Se podrá apreciar, sin embargo, que la cantidad dependerá en gran medida del tamaño de reactor seleccionado y del número de sustratos requeridos que se procesan a la vez; esto depende a su vez de consideraciones tales como la producción anual requerida y la inversión de capital. El gas portador, tal como helio, se suministra adecuadamente en una cantidad constante por ejemplo en una cantidad de 5-90 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm), por ejemplo 15-30 sccm. En algunos ejemplos, la proporción del monómero con respecto al gas portador estará en el intervalo de 100:0 a 1:100, por ejemplo en el intervalo de 10:0 a 1:100, y en particular de aproximadamente 1:0 a 1:10. La proporción precisa seleccionada será tal que asegure que se consiga el caudal requerido para el procedimiento.

35 [0067] En algunos casos, se puede atacar un plasma de energía continua de forma preliminar por ejemplo de 15 segundos a 10 minutos en el interior de la cámara. Esto puede actuar como pretratamiento de superficie o etapa de activación, asegurando que el monómero se una fácilmente por sí mismo a la superficie, de modo que se produzca la polimerización, y la deposición "crezca" sobre la superficie. La etapa de pretratamiento se puede llevar a cabo antes de que el monómero se introduzca en la cámara, solamente en presencia de un gas inerte.

40 [0068] A continuación el plasma se cambia adecuadamente en un plasma pulsado para permitir que transcurra la polimerización, al menos cuando el monómero está presente.

45 [0069] En todos los casos, se provoca adecuadamente una descarga luminosa mediante la aplicación de un voltaje de alta frecuencia, por ejemplo a 13,56 MHz. Esta se aplica usando electrodos, que pueden estar en el interior o el exterior de la cámara, usados generalmente para cámaras grandes y pequeñas respectivamente.

50 [0070] El gas, vapor o mezcla de gases se suministra adecuadamente en una cantidad de al menos 1 centímetro cúbico estándar por minuto (sccm) y preferentemente en el intervalo de 1 a 100 sccm.

55 [0071] En el caso de vapor de monómero, este se suministra adecuadamente en una cantidad de 80-100 mg/minuto mientras se aplica la tensión continua o pulsada. Sin embargo, puede ser más adecuado para uso a escala industrial tener un suministro total de monómero fijo que podrá variar con respecto al tiempo de procedimiento definido y también dependerá de la naturaleza del monómero y del efecto técnico requerido.

60 [0072] Los gases o vapores se pueden arrastrar o bombear a la región de plasma. En particular, cuando se usa una cámara de plasma, los gases o vapores se pueden arrastrar a la cámara como resultado de una reducción de la presión en el interior de la cámara, causada mediante el uso de una bomba de evacuación. Alternativamente, se pueden bombear o inyectar en la cámara o suministrar mediante cualquier otro medio conocido para el suministro de un líquido o un vapor en un recipiente.

65 [0073] La polimerización se efectúa adecuadamente usando vapores de compuestos de fórmula (I), que se mantienen a presiones de 0,1 a 400 mtorr. Se podrá apreciar que la presión seleccionada dependerá en cualquier caso del tipo de calzado que se va a procesar ya que el grado de disolventes y o adhesivos usados afectará a la cantidad de liberación de gas y por lo tanto a la presión a la que transcurre el procedimiento.

- 5 **[0074]** Los campos aplicados son adecuadamente de una potencia de 5 a 500 W, adecuadamente de aproximadamente 10 - 200 W de potencia de pico, aplicados en forma de un campo continuo o pulsado. Si se requieren pulsos, se pueden aplicar en una secuencia que proporcione potencias medias muy bajas, por ejemplo en una secuencia en la cual la proporción de tiempo activado : tiempo desactivado esté en el intervalo de 1:500 a 1:1500. Los ejemplos particulares de tales secuencias son secuencias en las que la potencia está activada durante 20-50  $\mu$ s, por ejemplo aproximadamente 30  $\mu$ s, y está desactivada de 1000  $\mu$ s a 30000  $\mu$ s, en particular aproximadamente 20000  $\mu$ s. Las potencias medias típicas obtenidas de esta manera son de 0,01 W.
- 10 **[0075]** La potencia total de RF requerida para el procesamiento de un lote de calzado se aplica adecuadamente de 30 segundos a 90 minutos, preferentemente de 1 minuto a 10 minutos, dependiendo de la naturaleza del compuesto de fórmula (I) y del tipo y del número de artículos que se van a mejorar en lote.
- 15 **[0076]** Adecuadamente, la cámara de plasma usada tiene un volumen suficiente para maximizar la producción anual y por ello el tamaño y el número de una cámara individual y el número de artículos tales como calzado que se van a procesar en un ciclo de trabajo dependerá de numerosos factores tales como, pero no limitado a, (a) el volumen de producción anual, (b) las horas de operación por día y los días de operación anual, (c) la eficacia de operación de la fábrica, (d) el coste de capital de equipamiento, (e) el tamaño del calzado y los materiales usados.
- 20 **[0077]** Las dimensiones de la cámara se seleccionarán de modo que permitan acomodar los artículos en particular que se van a tratar. Por ejemplo, las cámaras cilíndricas pueden ser adecuadas generalmente para un amplio espectro de aplicaciones pero, si fuera necesario, se pueden construir cámaras alargadas o rectangulares o incluso en forma de cubo, o de cualquier otra forma adecuada.
- 25 **[0078]** La cámara puede ser un envase que se pueda cerrar herméticamente, para permitir un proceso discontinuo, o puede comprender puertos de entrada y salida para los artículos, para permitir que se use en un proceso semicontinuo. En este último caso en particular, se mantienen las condiciones de presión necesarias para crear una descarga de plasma en el interior de la cámara usando bombas de alto volumen, como se hace de forma convencional por ejemplo en un dispositivo con un "escape silbante". Sin embargo también será posible procesar
- 30 artículos del calzado a presión atmosférica, o cerca de la misma, invalidando la necesidad de "escapes silbantes".
- 35 **[0079]** Los campos aplicados son adecuadamente de una potencia de 20 a 500 W, adecuadamente de aproximadamente 100 W de potencia de pico, aplicados en forma de un campo pulsado. Los pulsos se aplican en una secuencia que proporciona potencias medias muy bajas, por ejemplo en una secuencia en la cual la proporción de tiempo activado : tiempo desactivado esta en el intervalo de 1:3 a 1:1500, dependiendo de la naturaleza del gas de monómero empleado. Aunque para monómeros que pueden ser difíciles de polimerizar, los intervalos de tiempo activado : tiempo desactivado pueden estar en la parte inferior de este intervalo, por ejemplo de 1:3 a 1:5, numerosas polimerizaciones tienen lugar con un intervalo de tiempo activado : tiempo desactivado de 1:500 a 1:1500. Los ejemplos particulares de tales secuencias son secuencias en las cuales la potencia está activada
- 40 durante 20-50  $\mu$ s, por ejemplo aproximadamente 30  $\mu$ s, y está desactivada de 1000  $\mu$ s a 30000  $\mu$ s, en particular aproximadamente 20000  $\mu$ s. Las potencias medias típicas obtenidas de esta manera son de 0,01 W.
- 45 **[0080]** Los campos se aplican adecuadamente de 30 segundos a 90 minutos, preferentemente de 5 a 60 minutos, dependiendo de la naturaleza del monómero y del sustrato, y de la naturaleza del recubrimiento objetivo requerido.
- 50 **[0081]** Los plasmas adecuados para su uso en el método de la presente invención incluyen plasmas de no equilibrio tales como los generados por radiofrecuencias (RF), microondas o corriente continua (DC). Se pueden operar a presión atmosférica o a presiones inferiores a la atmosférica como se conoce en la técnica. Sin embargo, se generan en particular por radiofrecuencias (RF).
- 55 **[0082]** En todos los casos, la descarga luminosa se provoca adecuadamente al aplicar un voltaje de alta frecuencia, por ejemplo a 13.56 MHz. Esto se consigue usando electrodos, que pueden estar en el interior o en el exterior de la cámara, pero en el caso de las cámaras más grandes están en el interior.
- 60 **[0083]** El gas, vapor o mezcla gaseosa se suministra adecuadamente en una cantidad de al menos 1 centímetro cúbico estándar por minuto (sccm) y preferentemente en el intervalo de 1 a 100 sccm.
- [0084]** En el caso de vapor de monómero, este se suministra adecuadamente en una cantidad de 80-300 mg/minuto, por ejemplo a aproximadamente 120 mg por minuto dependiendo de la naturaleza del monómero, mientras se aplica la tensión pulsada.
- 65 **[0085]** Los gases o vapores se pueden arrastrar o bombear a la región de plasma. En particular, cuando se usa una cámara de plasma, los gases o los vapores se arrastran al interior de la cámara como resultado de una reducción de la presión en el interior de la cámara, causado por el uso de una bomba de evacuación, o se pueden bombear, pulverizar, gotear, ionizar electrostáticamente o inyectar en el interior de la cámara como es habitual en el manejo de líquidos.

**[0086]** La polimerización se lleva a cabo adecuadamente usando vapores de monómero que se mantienen a presiones de 0,1 a 400 mtorr, adecuadamente a aproximadamente 10-100 mtorr.

5 **[0087]** Las condiciones precisas en las que tienen lugar la polimerización por plasma de una manera efectiva variarán dependiendo de factores tales como la naturaleza del polímero se va a depositar, así como de la naturaleza del sustrato y se determinarán usando métodos de rutina y/o otras técnicas.

10 **[0088]** Las dimensiones de la cámara se seleccionarán de modo que puedan acomodar el sustrato o dispositivo en particular que se va a tratar. La cámara puede ser un envase que se pueda cerrar herméticamente, para permitir procesos discontinuos, o puede comprender puertos de entrada y salida para los sustratos, que permita que se use en un proceso continuo como un sistema en línea. En el último caso en particular, las condiciones de presión necesarias para crear una descarga de plasma en el interior de la cámara se mantienen usando bombas de alto volumen, como es convencional, por ejemplo, en un dispositivo con un "escape silbante". Sin embargo, también será posible procesar sistemas de suministro de fármacos a presión atmosférica, o cerca de la misma, invalidando la necesidad de "escapes silbantes".

15 **[0089]** La hidrofobicidad del calzado tratado se puede evaluar usando ensayos convencionales en la técnica, tales como el método de ensayo 193/2005 de la AATCC (Asociación Americana de Químicos y Coloristas Textiles).

20 **[0090]** La presente invención se describirá particularmente a continuación por medio de ejemplos con referencia a las figuras anexas, en las cuales:

25 Las Figuras 1 y 2 muestran gráficamente el grado de captación de agua a lo largo del tiempo para diversos calzados deportivos comercialmente disponibles que se han protegido mediante procesamiento por plasma (sombreados) en comparación con sus homólogos no tratados (no sombreados);

Las Figuras 3 a 5 muestran gráficamente el aumento de la durabilidad, cuando se exponen a agua, de diversos calzados deportivos comercialmente disponibles que se han protegido mediante procesamiento por plasma.

### 30 Ejemplo 1

**[0091]** Un calzado de la marca comercial Victory (del que se ha retirado la plantilla) se colocó en una cámara de vidrio en forma de tubo de aproximadamente 13 litros de volumen con un electrodo de alambre de cobre enrollado en la parte externa durante un minuto usando una bomba de vacío helicoidal Leybold SP630 y un ventilador de vacío Leybold Roots 2001WSU. Después de bombear durante un minuto, se realizó una descarga sobre un plasma de onda continua a 50 W durante 30 segundos usando un generador de radiofrecuencias Dressler 'Cesar 1310' y una red de adaptación improvisada de modo que se activara la superficie del calzado. Después de esto se introdujo en la cámara un monómero de acrilato perfluorado mediante un tubo de monómero en unas condiciones de plasma pulsado de 20 microsegundos de tiempo activado y 20 milisegundos de tiempo desactivado a una potencia de pico de 50 W durante un periodo de 5 minutos. Después de este periodo se desconectó el suministro de RF, se purgó la fuente de monómero y el sistema con aire, y a continuación se retiró del calzado.

45 **[0092]** La evaluación inicial para determinar la hidrofobicidad del calzado se lleva a cabo colocando gotas de agua (o mezclas de alcohol isopropílico) sobre el calzado y evaluando el grado de repelencia tanto por escorrentía como por humedecimiento / dispersión según el ensayo 193/2005 de la AATCC (Asociación Americana de Químicos y Coloristas Textiles). El calzado tiene una valoración frente al agua de w6 según este método de ensayo. La "transpirabilidad" del calzado tratado en comparación con el calzado sin tratar correspondiente se puede evaluar a continuación por pesada del calzado antes y después de la exposición a condiciones estándar que simulan el pie humano con un nivel de estrés elevado (34 °C y una cantidad de sudoración de 5 ml/h) usando el Ensayo Avanzado de Gestión de la Humedad SATRA (SATRA TMV376).

### 50 Ejemplo 2

55 **[0093]** Se determinó el grado de penetración de agua para diversos calzados deportivos comercialmente disponibles tratados según el método del Ejemplo 1 según el método de ensayo EN ISO 20344:2004 (E). En este ensayo, que es un ensayo reconocido internacionalmente para la seguridad del calzado deportivo (al que a menudo se hace referencia como ensayo del "lavado de automóvil"), se somete al artículo de calzado deportivo en una profundidad de agua definida a la acción mecánica de cepillos rotatorios húmedos y se determina el grado de penetración de agua al final de cada periodo de ensayo programado mediante un examen.

60 **[0094]** Los ensayos se repitieron usando los calzados deportivos sin tratar correspondientes para permitir la comparación de la captación de agua a lo largo del tiempo del calzado tratado y sin tratar.

65 **[0095]** Los resultados obtenidos para los calzados deportivos comercialmente disponibles New Balance 1091 y Pearl Izumi se representan gráficamente en las Figuras 1 y 2 respectivamente. A partir de estos resultados se puede observar que el calzado tratado (sombreado) capta una cantidad de agua considerablemente menor que sus

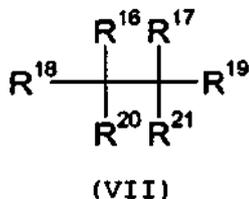
homólogos sin tratar, lo que conduce a un incremento de peso considerablemente menor.

5 **[0096]** Las Figuras 3 a 5 representan los resultados obtenidos en este ensayo para el calzado deportivo Adidas Supernova GCS GTX (XCR), Asics Gel Yama y Brooks Adrenaline que muestran la captación de agua del calzado hasta que se rompen. En los tres casos se puede observar que la ruptura por el agua ocurre mucho antes en el calzado sin tratar en comparación con el calzado tratado.



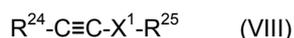
en la cual  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  se seleccionan todos independientemente entre hidrógeno, halo, alquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituido con halo; y Z es un grupo puente.

5 10. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la capa protectora es una capa polimérica que se crea por exposición del artículo a plasma que comprende un compuesto de fórmula (VII)



10 en la cual  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$  y  $R^{20}$  se seleccionan independientemente entre hidrógeno, halógeno, alquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituido con halo; y  $R^{21}$  es un grupo  $X-R^{22}$  en el cual  $R^{22}$  es un grupo alquilo o haloalquilo y X es un enlace; un grupo de fórmula  $-C(O)O(CH_2)_xY-$  en la cual x es un número entero de 1 a 10 e Y es un enlace o un grupo sulfonamida; o un grupo  $-(O)_pR^{23}(O)_s(CH_2)_t-$  en el cual  $R^{23}$  es arilo opcionalmente sustituido con halo, p es 0 ó 1, s es 0 ó 1 y t es 0 o un número entero de 1 a 10, con la condición de que cuando s sea 1, t es distinto de 0.

15 11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la capa protectora es una capa polimérica que se crea por exposición del artículo a plasma que comprende un compuesto de fórmula (VIII)



20 en la cual  $R^{24}$  es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituido con halo;  $X^1$  es un enlace o un grupo puente; y  $R^{25}$  es un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo opcionalmente sustituido con halógeno.

25 12. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el artículo que se va a tratar se coloca en el interior de una cámara de plasma junto con uno o más monómeros, que son capaces de generar la sustancia polimérica objetivo, en estado básicamente gaseoso, se provoca una descarga luminosa en el interior de la cámara y se aplica un voltaje pulsado adecuada.

30 13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual los pulsos se aplican en una secuencia en la cual la relación entre el tiempo activado : tiempo desactivado está en el intervalo de 1:500 a 1:1500.

35 14. Uso de un proceso de deposición de polimerización por plasma para la deposición de un recubrimiento repelente de líquido sobre un artículo de calzado completo incluyendo los cierres para proteger dicho artículo del aumento de peso debido a la captación de líquido.

15. Un artículo de calzado tratado mediante un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

Figura 1

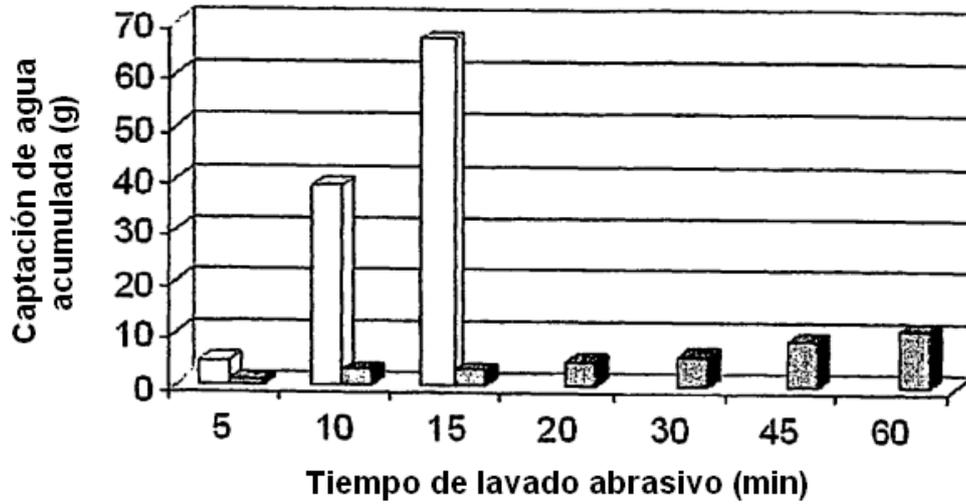


Figura 2

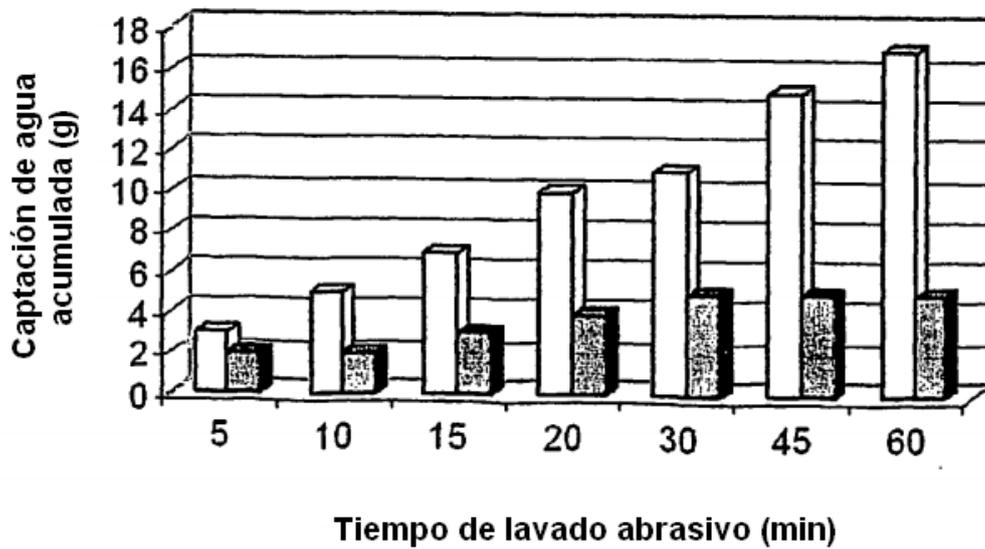


Figura 3

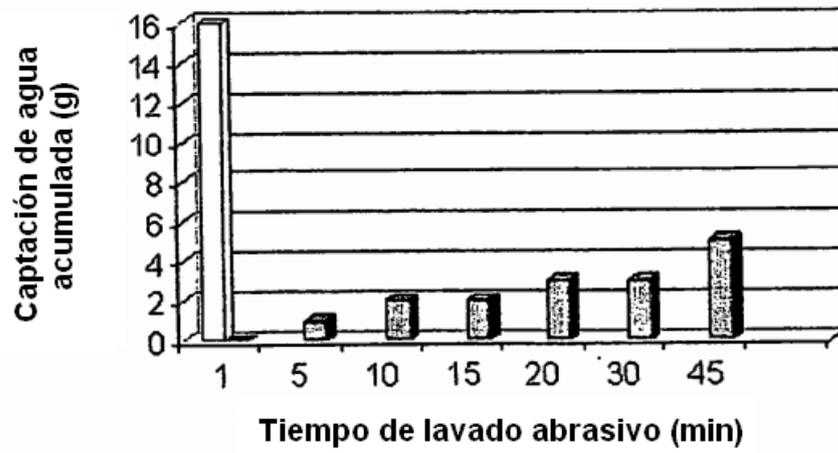
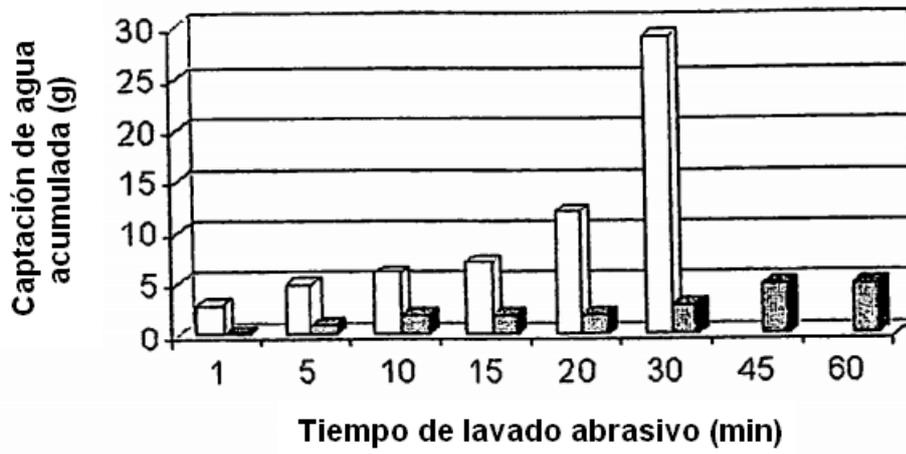


Figura 4

Figura 5

