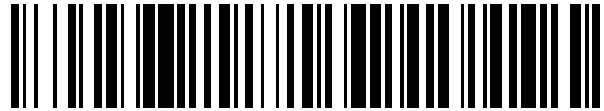


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 543**

51 Int. Cl.:

D06M 14/18	(2006.01)	D06M 10/02	(2006.01)
D06M 14/20	(2006.01)	D06M 14/26	(2006.01)
D06M 14/22	(2006.01)		
D06M 14/24	(2006.01)		
D06M 14/28	(2006.01)		
D06M 14/30	(2006.01)		
D06M 14/32	(2006.01)		
D06M 14/34	(2006.01)		
A43B 7/12	(2006.01)		
A43B 17/10	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2008 E 08775950 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2013 EP 2167725**

54 Título: **Calzado repelente al agua tratado con plasma con plantilla que absorbe líquido**

30 Prioridad:

17.07.2007 GB 0713830

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

31.05.2013

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 2 405 543 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

Calzado repelente al agua tratado con plasma con plantilla que absorbe líquido

5 **[0001]** La presente invención se refiere a nuevos productos en la forma de artículos de calzado, en particular calzado deportivo o zapatillas deportivas, que se tratan para reducir su permeabilidad general al líquido mientras que retiene la permeabilidad al vapor, permitiendo de este modo que el sudor creado en uso por el pie de quien lo calza se transporte por evaporación al exterior del calzado, reduciendo así la carga fisiológica de quien lo calza y aumentando la comodidad del calzado para quien lo calza. La presente invención también proporciona métodos para la producción de tales artículos de calzado.

15 **[0002]** El equilibrio de los requisitos que compiten para hacer la superficie exterior de un calzado repelente al líquido, de modo que impida la entrada de agua u otros líquidos al interior del calzado desde el exterior y el aumento del peso general del calzado, mientras que al mismo tiempo mantenga la permeabilidad al vapor, de modo que se pueda minimizar la acumulación de sudor entre el pie de quien lo calza y el interior del calzado por evaporación a través del tejido del calzado, presenta retos particulares para los fabricantes de calzado para uso activo en deportes, tales como calzado deportivo o zapatillas deportivas. En uso, tales artículos de calzado se vuelven incómodos, incluso desagradables, de calzar debido a la acumulación excesiva de calor y de sudor cerca del pie y al riesgo de olores desagradables que lo acompaña.

20 **[0003]** Hasta ahora, los fabricantes de calzado deportivo han intentado superar estos problemas mediante una diversidad de enfoques. Frecuentemente, por ejemplo, la parte superior de tal calzado se fabrica a partir de tejidos sintéticos permeables al aire que permiten altos niveles de permeabilidad al aire (flujo) y transporte de vapor húmedo aplicándose al tejido un revestimiento repelente al agua duradero antes de la construcción para impartir resistencia al líquido. Sin embargo, aunque esto puede proporcionar una protección inicial, raras veces es lo suficientemente duradera para un uso prolongado. Además, tal técnica no será beneficiosa en el "bloqueo" de muchos otros posibles puntos de entrada de agua al interior de calzado.

30 **[0004]** Los enfoques alternativos que se han investigado para prevenir que el agua entre en tal calzado han involucrado hacer el calzado "impermeable" por la incorporación de un botín interior de una película o membrana que impide que penetre el agua, tal como una membrana de Gore-tex™. Generalmente sin embargo, muy pocas de las películas o de las membranas usadas para conseguir altos niveles de impermeabilidad ofrecen algún tipo de permeabilidad al aire. Como consecuencia, se evita que se evapore de forma efectiva el sudor, que se produce principalmente en la interfase de la planta del pie y la base que soporta el pie o plantilla (a menudo denominada calcetín interior o plantilla dependiendo de la construcción y la función sobre la que descansa el pie). Aunque se transporta algo de vapor húmedo, a través de pequeños agujeros o por absorción, difusión o desorción, el ambiente entre el pie y la película o membrana sustancialmente no cambia y por lo tanto este enfoque no permite un aumento significativo de los niveles de comodidad de quien lo calza.

40 **[0005]** También se ha prestado atención al diseño de las suelas del calzado en un intento para mejorar la permeación del sudor a través de la suela del calzado. Se han sugerido diversas modificaciones que se propone que permitirían la permeación de sudor desde el interior al exterior del calzado a través de la suela pero que evitarían que la humedad externa penetrara en el interior del calzado, incluyendo la provisión de suelas perforadas con membranas impermeables. En el documento WO 2005/063069, se describe una suela impermeable y transpirable en la cual se proporciona al menos una capa superior de la suela con un revestimiento impermeabilizante, obtenido por un tratamiento de deposición de plasma, que actúa como barrera física para prevenir el acceso de agua.

50 **[0006]** La US 7.051.459 describe una bota compuesta que comprende una bota exterior con un fondo de caucho y un botín interior. La bota exterior tiene una capa externa que está revestida con un agente impermeable.

[0007] La US 2005/034330 describe un revestimiento de transferencia de humedad para calzado para correr u otro calzado formado por múltiples capas.

55 **[0008]** La WO 2005/089961 describe el uso de la deposición de plasma para depositar un revestimiento repelente al agua y al aceite sobre una superficie, tal como una aplicación de ropa de exterior.

[0009] La US 5.622.773 describe un procedimiento en dos etapas para el tratamiento con plasma de materiales antibalísticamente efectivos tales como poliamidas aromáticas.

60 **[0010]** A pesar de estos desarrollos, sigue habiendo una necesidad continuada de métodos mejorados para proporcionar tratamientos impermeabilizantes duraderos permeables al vapor para calzado que proporcione una protección impermeabilizante adecuada, reduciendo de este modo la absorción a través del calzado y manteniendo un bajo peso total mientras que al mismo tiempo asegure que el sudor creado por el pie se transporte rápidamente a través y al exterior del calcetín de quien lo calza por evaporación al exterior del calzado, de modo que aumente la comodidad de quien lo calza.

[0011] Las técnicas de deposición de plasma se han usado bastante ampliamente para la deposición de revestimientos poliméricos sobre una diversidad de superficies, y en particular sobre superficies de tejidos. Se reconoce que esta técnica es una técnica limpia y seca que genera pocos residuos en comparación con los métodos
 5 químicos en húmedo convencionales. Usando este método, se generan plasmas a partir de moléculas orgánicas, que se someten a un campo eléctrico. Cuando esto se hace en presencia de un sustrato, los radicales del compuesto del plasma polimerizan sobre el sustrato. La síntesis convencional de polímeros tiende a producir estructuras que contienen unidades repetidas que conservan una gran semejanza con las especies de monómero, mientras que una red de polímero generaba usando un plasma puede ser extremadamente compleja. Las
 10 propiedades del revestimiento resultante pueden depender de la naturaleza del sustrato así como de la naturaleza del monómero usado y de las condiciones en las que se deposita.

[0012] Aunque se conoce el uso de las técnicas de procesamiento por deposición de plasma para aumentar las propiedades de repulsión al agua de los materiales, una desventaja de exponer un calzado completo a tal
 15 procedimiento es que la superficie completa se hace repelente al líquido y por lo tanto no queda ninguna región absorbente que pueda actuar como depósito para acomodar el sudor que aún se tiene que evaporar. Esto puede resultar en que el interior del zapato se vuelva desagradablemente húmedo cuando se calza.

[0013] Los presentes inventores han descubierto que al incorporar una plantilla de soporte del pie que absorbe líquido en un artículo de calzado que se ha tratado para depositar un revestimiento polimérico repelente al líquido pero permeable al vapor sobre la superficie del mismo mediante un procedimiento de deposición de polimerización por plasma, la acumulación de sudor en la interfase de la planta del pie y la plantilla en la cual descansa el pie de quien lo calza se puede apartar de la planta del pie, a través y fuera del calcetín de quien lo calza y puede evaporarse por lo tanto a través del tejido del calzado. Esto aumenta considerablemente la comodidad del calzado
 20 para quien lo calza. La incorporación de la plantilla después de que se haya ensamblado el resto del calzado también ofrece la ventaja de que se hace más fácil el acceso a las uniones entre la suela y las partes superiores del calzado, facilitando el sellado de las costuras del calzado y ayudando a asegurar que el artículo tratado es repelente al agua.

[0014] De acuerdo con un primer aspecto, por lo tanto, la presente invención proporciona un artículo de calzado que tiene un revestimiento polimérico permeable al vapor y repelente al líquido, obtenido por un procedimiento de tratamiento de plasma, aplicado sobre el artículo de calzado completo, provisto también dicho artículo en la región del interior sobre la que descansa el pie de quien lo calza con una plantilla de soporte del pie que absorbe líquido.

[0015] En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para la preparación de un artículo de calzado de acuerdo con el primer aspecto que comprende el tratamiento del artículo de calzado completo, para permitir que se deposite sobre el mismo un revestimiento polimérico repelente al líquido mediante un procedimiento de tratamiento con plasma, y proporcionando una plantilla de soporte del pie que absorbe líquido en la región del interior del artículo tratado sobre la que descansa el pie de quien lo calza.
 35

[0016] La presente invención también proporciona un método para mejorar la comodidad de un artículo de calzado para quien lo calza, comprendiendo dicho método el uso de un artículo preparado de acuerdo con el método anterior.
 40

[0017] Como se ha discutido anteriormente, aunque es importante proteger al usuario que lo calza de las amenazas exteriores al zapato, es decir, del acceso de líquido, es primordial que la acumulación de calor y de sudor en el interior del zapato se pueda apartar rápidamente del usuario que lo calza y fuera del calzado. La presente invención proporciona una solución efectiva al problema de equilibrar estos requisitos que compiten.
 45

[0018] Como se usa en la presente memoria, el término "un artículo de calzado" se refiere a cualquier calzado destinado a calzarse en situaciones en las que es deseable la protección frente a la entrada de líquido desde el exterior mientras que permite que la acumulación de sudor entre el pie de quien lo calza y el interior del calzado se minimice por evaporación.
 50

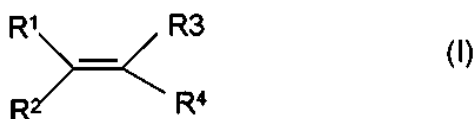
[0019] Adecuadamente, este término incluye calzado para su uso en actividades deportivas, tales como calzado para correr y zapatillas deportivas.
 55

[0020] Una "plantilla de soporte del pie que absorbe líquido" se refiere a una almohadilla o lecho proporcionado en la suela interior del calzado y sobre la que descansa el pie de quien lo calza cuando se calza el artículo de calzado. La plantilla proporciona una superficie amortiguadora y es absorbente de agua de modo que pueda absorber el sudor producido por el pie de quien lo calza. La plantilla puede estar formada a partir de cualquier material conocido de manera convencional en la técnica tal como materiales poliméricos (por ejemplo poliéster o polipropileno) o materiales naturales (por ejemplo cuero o celulosa) y se le dará una forma de modo que se ajuste al interior del calzado y se pueda modificar adicionalmente para ajustar el pie de quienes lo calzan o para un estilo de paseo o de
 60 correr como mejor convenga. También puede proporcionar beneficios ortopédicos. Convenientemente, la plantilla
 65

será extraíble para permitir la capacidad de intercambiar piezas de plantilla según sea apropiado. Las piezas extraíbles tienen la ventaja de permitir que cualquier humedad absorbida por la plantilla se evapore con mayor facilidad de la plantilla extraída cuando no se use. Sin embargo, se conoce que las piezas fijas se pueden pegar adecuadamente en su lugar usando un adhesivo o se pueden coser al borde de la parte superior del calzado de acuerdo con métodos conocidos de modo que formen una bolsa en la cual se pueda insertar el pie del usuario que lo calza. Preferentemente la plantilla de soporte del pie que absorbe líquido no tiene un revestimiento polimérico repelente al líquido.

[0021] Se puede usar adecuadamente cualquier gas o compuesto monomérico que experimente polimerización por plasma para formar una capa de revestimiento polimérico repelente al agua sobre la superficie del calzado. Los monómeros adecuados que se pueden usar que incluyen los conocidos en la técnica por ser capaces de producir revestimientos poliméricos repelentes al agua sobre sustratos mediante polimerización por plasma incluyendo, por ejemplo, compuestos carbonáceos que tienen grupos funcionales reactivos, particularmente compuestos perfluorados dominados básicamente $-CF_3$ (véase 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 WO 98/58117), compuestos orgánicos que comprenden dos dobles enlaces (WO 99/64662), compuestos orgánicos saturados que tienen una cadena de alquilo opcionalmente sustituido de al menos 5 átomos de carbono opcionalmente intercalado con un heteroátomo (WO 00/05000), alquinos opcionalmente sustituidos (WO 00/20130), alquenos sustituidos con poliéter (US 6,482,531B) y macrociclos que contienen al menos un heteroátomo (US 6.329.024B).

[0022] Preferentemente, el artículo de calzado se proporciona con un revestimiento polimérico formado por exposición del artículo a plasma que comprende un compuesto de fórmula (I)



25

en la cual R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituido con halo; y R^4 es un grupo $X-R^5$ en el cual R^5 es un grupo alquilo o haloalquilo y X es un enlace; un grupo de fórmula $-C(O)O-$, $-C(O)O(CH_2)_nY-$ en la cual n es un número entero de 1 a 10 e Y es un enlace o un grupo sulfonamida; o un grupo $-(O)_pR^6(O)_q(CH_2)_t-$ en el cual 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.

[0023] Los grupos haloalquilo adecuados para R^1 , R^2 , R^3 y R^5 son grupos fluoroalquilo. Las cadenas de alquilo pueden ser lineales o ramificadas y pueden incluir restos cíclicos.

[0024] Para R^5 , las cadenas de alquilo comprenden adecuadamente 2 o más átomos de carbono, adecuadamente de 2-20 átomos de carbono y preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono.

40

[0025] Para R^1 , R^2 y R^3 , son generalmente preferentes las cadenas de alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono.

[0026] Preferentemente R^5 es un haloalquilo, y más preferentemente un grupo perhaloalquilo, particularmente un grupo perfluoroalquilo de fórmula C_mF_{2m+1} en la cual m es un número entero mayor o igual que 1, adecuadamente de 1-20, y preferentemente de 4-12 tal como 4, 6 u 8.

[0027] Los grupos alquilo adecuados para R^1 , R^2 y R^3 tienen de 1 a 6 átomos de carbono.

[0028] En una realización, al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 es hidrógeno. En una realización particular R^1 , R^2 , y R^3 son todos hidrógeno. Sin embargo, en aún una realización adicional R^3 es un grupo alquilo tal como metilo o propilo.

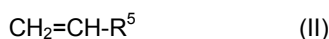
[0029] Cuando X es un grupo $-C(O)O-$ $-C(O)O(CH_2)_nY-$, n es un número entero que proporciona un grupo espaciador adecuado. En particular, n es de 1 a 5, preferentemente aproximadamente 2.

55

[0030] Los grupos sulfonamida adecuados para Y incluyen los de fórmula $-N(R^7)SO_2^-$ en la cual R^7 es hidrógeno o alquilo tal como alquilo C_{1-4} , en particular metilo o etilo.

[0031] En una realización, el compuesto de fórmula (I) es un compuesto de fórmula (II)

60

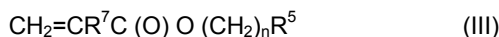


en la cual R⁵ es como se ha definido anteriormente con respecto a la fórmula (I).

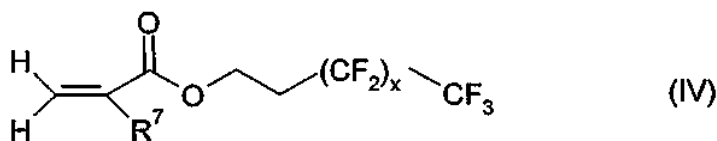
[0032] En los compuestos de fórmula (II), X en la fórmula (I) es un enlace.

5

[0033] Sin embargo, en una realización preferente, el compuesto de fórmula (I) es un acrilato de fórmula (III)



10 en la cual n y R⁵ son como se ha definido anteriormente con respecto a la fórmula (I) y R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀, o haloalquilo C₁₋₁₀. En particular R⁷ es hidrógeno o alquilo C₁₋₆ tal como metilo. Un ejemplo particular de un compuesto de fórmula (III) es un compuesto de fórmula (IV)

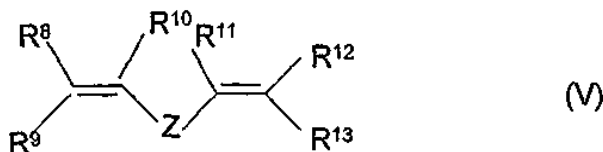


15

en la cual R⁷ 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 acrilato de 1H, 1H, 2H, 2H-heptadecafluorodecilo.

20 **[0034]** De forma alternativa, se puede formar un revestimiento polimérico por 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 periodo de tiempo suficiente para permitir que se forme una capa polimérica sobre la superficie.

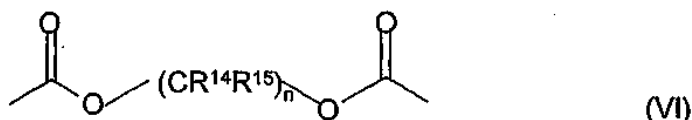
25 **[0035]** Adecuadamente el compuesto con más de un doble enlace comprende un compuesto de fórmula (V)



30 en la cual R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², y R¹³ se seleccionan todos ellos independientemente entre hidrógeno, halo, alquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituido con halo; y Z es un grupo puente.

35 **[0036]** 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 opcionalmente grupos alquilo sustituido que pueden estar intercalados con átomos de oxígeno. Los sustituyentes opcionales adecuados para los grupos puente Z incluyen grupos perhaloalquilo, en particular grupos perfluoroalquilo.

[0037] 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 subfórmula (VI)



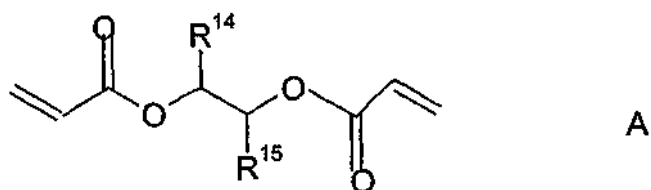
40

en la cual n es un número entero de 1 a 10, adecuadamente de 1 a 3, cada R¹⁴ y R¹⁵ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo o haloalquilo.

45 **[0038]** Adecuadamente R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², y R¹³ son haloalquilo tal como fluoroalquilo, o hidrógeno. En particular son todos hidrógeno. Adecuadamente el compuesto de fórmula (V) contiene al menos un grupo haloalquilo, preferentemente un grupo perhaloalquilo.

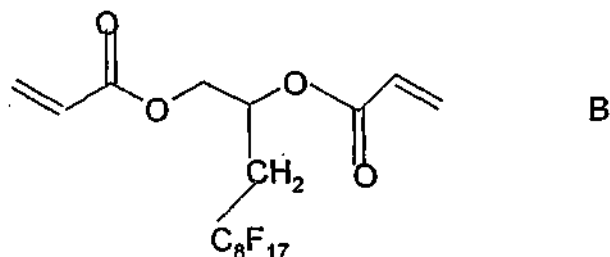
[0039] Los ejemplos particulares de compuestos de fórmula (V) incluyen los siguientes:

50



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.

5

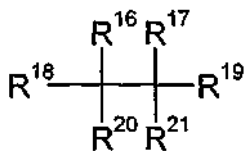


[0040] En un aspecto adicional, el revestimiento polimérico se forma por exposición del artículo a plasma que comprende un compuesto orgánico saturado monomérico, comprendiendo dicho compuesto una cadena de alquilo opcionalmente sustituido de al menos 5 átomos de carbono opcionalmente intercalado con un heteroátomo durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que se forme una capa polimérica sobre la superficie.

[0041] El término "saturado" como se usa en la presente memoria significa que el monómero no contiene enlaces múltiples (es decir enlaces dobles o triples) entre dos átomos de carbono que no son parte de un anillo aromático. El término "heteroátomo" incluye átomos de oxígeno, azufre, silicio o nitrógeno. Cuando la cadena de alquilo se intercala con un átomo de nitrógeno, se sustituirá de modo que forme una amina secundaria o terciaria. De forma análoga, los átomos de silicio pueden estar sustituidos adecuadamente, por ejemplo con dos grupos alcoxi.

[0042] Los compuestos orgánicos monoméricos particularmente adecuados son los de fórmula (VII)

20



(VII)

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.

[0043] 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 tienen, por ejemplo, de 1 a 6 átomos de carbono.

[0044] Para R^{22} , las cadenas de alquilo comprenden adecuadamente 1 o más átomos de carbono, adecuadamente de 1-20 átomos de carbono y preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono.

35

[0045] Preferentemente R^{22} es un haloalquilo, y más preferentemente un grupo perhaloalquilo, particularmente un grupo perfluoroalquilo de fórmula C_zF_{2z+1} en la cual z es un número entero mayor o igual que 1, adecuadamente de 1-20, y preferentemente de 6-12 tal como 8 o 10.

[0046] Cuando X es 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, preferentemente aproximadamente 2.

40

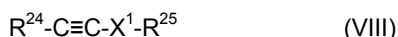
[0047] Los grupos sulfonamida adecuados para Y incluyen los de fórmula $-N(R^{23})SO_2^-$ en la cual R^{23} es hidrógeno, alquilo o haloalquilo tal como alquilo C_{1-4} , en particular metilo o etilo.

[0048] 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.

[0049] 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.

[0050] Los compuestos de alquino adecuados usados en el método de la presente invención comprenden cadenas de átomos de carbono, que incluyen uno o más triples enlaces carbono-carbono. Las cadenas pueden estar opcionalmente intercaladas con un heteroátomo y 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 se pueden crear en el monómero en la aplicación del plasma, por ejemplo mediante la apertura de anillo.

[0051] Los compuestos orgánicos monoméricos particularmente adecuados son los de fórmula (VIII)



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.

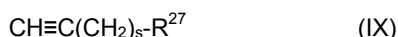
[0052] Los grupos puente X^1 adecuados incluyen grupos de fórmulas $-(CH_2)_s-$, $-CO_2(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_pO(CH_2)_q-$, $-(CH_2)_pN(R^{26})(CH_2)_q-$, $-(CH_2)_pN(R^{26})SO_2-$, en las cuales s es 0 o un número entero de 1 a 20, p y q se seleccionan independientemente entre números enteros de 1 a 20; y R^{26} es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo. Los grupos alquilo particulares para R^{26} incluyen alquilo C_{1-6} , en particular, metilo o etilo.

[0053] Cuando R^{24} es alquilo o haloalquilo, es generalmente preferente que tenga de 1 a 6 átomos de carbono.

[0054] Los grupos haloalquilo adecuados para R^{24} incluyen grupos fluoroalquilo. Las cadenas de alquilo pueden ser lineales o ramificadas y pueden incluir restos cíclicos. Sin embargo R^{24} es preferentemente hidrógeno.

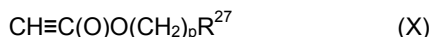
[0055] Preferentemente R^{25} es un haloalquilo, y más preferentemente un grupo perhaloalquilo, particularmente un grupo perfluoroalquilo de fórmula C_rF_{2r+1} en la cual r es un número entero mayor o igual que 1, adecuadamente de 1-20, y preferentemente de 6-12 tal como 8 o 10.

[0056] En una realización preferente, el compuesto de fórmula (VIII) es un compuesto de fórmula (IX)



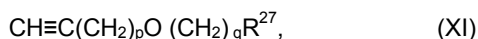
en la cual s es como se ha definido anteriormente y R^{27} es haloalquilo, en particular un perhaloalquilo tal como un grupo perfluoro C_{6-12} como C_6F_{13} .

[0057] En una realización preferente alternativa, el compuesto de fórmula (VIII) es un compuesto de fórmula (X)

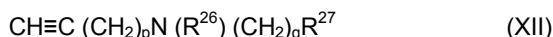


en la cual p es un número entero de 1 a 20, y R^{27} es como se ha definido anteriormente con respecto a la fórmula (IX) anterior, en particular, un grupo C_8F_{17} . En este caso, p es preferentemente un número entero de 1 a 6, lo más preferentemente aproximadamente 2.

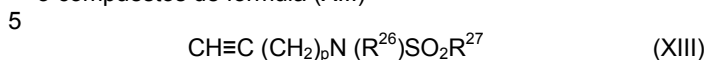
[0058] Otros ejemplos de compuestos de fórmula (I) son compuestos de fórmula (XI)



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^{27} es como se ha definido con respecto a la fórmula (IX), en particular un grupo C_6F_{13} ; o compuestos de fórmula (XII)

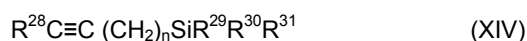


en la cual p es como se ha definido anteriormente, pero en particular es 1, q es como se ha definido anteriormente pero en particular es 1, R²⁶ es como se ha definido anteriormente y en particular es hidrógeno, y R²⁷ es como se ha definido con respecto a la fórmula (IX), en particular un grupo C₇F₁₅; o compuestos de fórmula (XIII)



en la cual p es como se ha definido anteriormente, pero en particular es 1, R²⁶ es como se ha definido anteriormente y en particular es etilo, y R²⁷ es como se ha definido con respecto a la fórmula (IX), en particular un grupo C₈F₁₇.

10 **[0059]** En una realización alternativa, el monómero de alquino usado en el procedimiento es un compuesto de fórmula (XIV)



15 en la cual R²⁸ es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituido con halo, R²⁹, R³⁰ y R³¹ se seleccionan independientemente entre alquilo o alcoxi, en particular alcoxi C₁₋₆ o alquilo.

20 **[0060]** Los grupos R²⁸ preferentes son hidrógeno o alquilo, en particular alquilo C₁₋₆.

[0061] Los grupos R²⁹, R³⁰ y R³¹ preferentes son alcoxi C₁₋₆ en particular etoxi.

25 **[0062]** 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 y otras y se determinarán usando métodos de rutina conocidos en la técnica. Preferentemente, el procedimiento de tratamiento de polimerización por plasma de acuerdo con la presente invención es un procedimiento de deposición de plasma.

30 **[0063]** Los plasmas más 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 (CC). Pueden operar a presiones atmosféricas o a presiones inferiores a la atmosférica como se conoce en la técnica. Sin embargo, en particular, se generan mediante radiofrecuencias (Rf).

35 **[0064]** Se pueden usar diversas formas de equipamiento para generar plasmas gaseosos. Generalmente estos comprenden envases o cámaras de plasma en las cuales se pueden generar los plasmas. Ejemplos particulares de tal equipamiento se describen por ejemplo en los documentos WO2005/089961 y WO02/28548, pero están disponibles muchos otros aparatos generadores de plasma convencionales.

40 **[0065]** 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 un estado esencialmente gaseoso, se provoca una descarga luminosa dentro de la cámara y se aplica una tensión adecuada, que puede ser preferentemente pulsada.

45 **[0066]** Como se usa en la presente memoria, la expresión "en estado esencialmente gaseoso" se refiere a gases o vapores, tanto solos como en una mezcla así como a aerosoles.

50 **[0067]** 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.

55 **[0068]** 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, 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.

60 **[0069]** En algunos casos, se puede atacar un plasma de energía continua de forma preliminar por ejemplo de 15 segundos - 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, 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.

5 **[0070]** A continuación el plasma se cambia adecuadamente a un plasma pulsado para permitir que transcurra la polimerización, al menos cuando el monómero está presente.

10 **[0071]** En todos los casos, se provoca adecuadamente una descarga luminosa mediante la aplicación de una tensión 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.

[0072] 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.

15 **[0073]** En el caso de vapor de monómero, este se suministra adecuadamente en una cantidad de 80-1000 mg/minuto mientras se aplica la tensión continua o pulsada. Sin embargo, puede ser más adecuado para uso a escala industrial disponer de un suministro total de monómero fijo que podrá variar con respecto al tiempo del procedimiento definido y también dependerá de la naturaleza del monómero y del efecto técnico requerido.

20 **[0074]** 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. De forma alternativa, se pueden bombear o inyectar en la cámara o suministrar mediante cualquier otro medio conocido para el suministro de un líquido o de un vapor en un recipiente.

25 **[0075]** 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.

30 **[0076]** 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 35 1:1500. Los ejemplos particulares de tales secuencias son secuencias en las que la potencia está activada durante 20-50 μ s, por ejemplo aproximadamente 30 μ s, y está desactivada de 1000 μ s a 30000 μ s, en particular aproximadamente 20000 μ s. Las potencias medias típicas obtenidas de esta manera son de 0,01 W.

40 **[0077]** 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 el lote.

45 **[0078]** Adecuadamente, la cámara de plasma usada tiene un volumen suficiente para maximizar la producción anual y de esa manera el tamaño y el número de una cámara individual y el número de calzados 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.

50 **[0079]** Las dimensiones de la cámara se seleccionarán de modo que acomoden los artículos de calzado 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.

55 **[0080]** La cámara puede ser un envase que se pueda cerrar herméticamente, para permitir un proceso discontinuo, o puede comprender puertos de entrada y de 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 artículos de calzado a presión atmosférica, o cerca de la misma, invalidando la necesidad de los "escapes silbantes".

60 **[0081]** 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 está en el intervalo de 1:3 a 1:1500, dependiendo de la naturaleza del gas 65 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 pueden tener 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 durante 20-50 μ s, por ejemplo aproximadamente 30 μ s, y está desactivada de 1000 μ s a 30000 μ s, en particular aproximadamente 5 20000 μ s. Las potencias medias típicas obtenidas de esta manera son de 0,01 W.

[0082] 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 revestimiento objetivo requerido.

10 **[0083]** 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 (CC). 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).

15 **[0084]** Se pueden usar diversas formas de equipamiento para generar plasmas gaseosos. Generalmente estas comprenden envases o cámaras de plasma en los que se pueden generar los plasmas. Los ejemplos particulares de tal equipamiento se describen por ejemplo en los documentos WO2005/089961 y WO02/28548, pero están disponibles muchos otros aparatos generadores de plasma convencionales.

20 **[0085]** En todos los casos, se provoca adecuadamente una descarga luminosa al aplicar una tensión 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.

[0086] 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.

[0087] 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.

30

[0088] 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 35 líquidos.

[0089] 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.

40 **[0090]** 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 que se va a depositar, así como de la naturaleza del sustrato y se determinarán usando métodos de rutina y/o otras técnicas.

[0091] Las dimensiones de la cámara se seleccionarán de modo que acomoden 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 de 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 50 posible procesar sistemas de suministro de fármacos a presión atmosférica, o cerca de la misma, invalidando la necesidad de los "escapes silbantes".

[0092] 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).

55

[0093] A continuación la presente invención se describirá particularmente por medio de ejemplos.

Ejemplo 1

60 **[0094]** Un calzado de la marca comercial Victory (del que se ha retirado la plantilla) de un fabricante de calzado se colocó en una cámara de vidrio de tubo de aproximadamente 13 litros de volumen con un electrodo de alambre de cobre enrollado en la parte externa y se evacuó 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 atacó un plasma de onda continua a 50 W durante 30 segundos usando un generador de radiofrecuencias Dressler 'Cesar 65 1310' y una red de adaptación improvisada de modo que se activara la superficie del calzado. Después de esto se

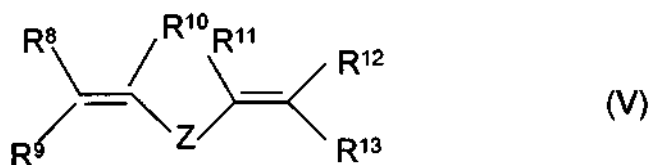
introdujo en la cámara un monómero de acrilato perfluorado mediante un tubo de monómero en unas condiciones de plasma pulsado de 20 microsegundos de tiempo activado y 20 milisegundos de tiempo desactivado a una potencia de pico de 50 W durante un periodo de 5 minutos. Después de este periodo se desconectó el suministro de RF, se purgó la fuente de monómero y el sistema al aire, y a continuación se retiró del calzado.

5

[0095] 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

10

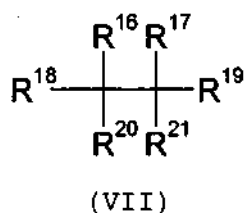
'transpirabilidad' del calzado tratado en comparación con el calzado sin tratar correspondiente se puede evaluar a continuación por pesada del calzado antes y después de la exposición a condiciones estándar que simulan el pie humano con un nivel de estrés elevado (34 °C y una cantidad de sudoración de 5 ml/h) usando el Ensayo Avanzado de Gestión de la Humedad SATRA (SATRA TMV376).



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

5

9. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el cual el revestimiento polimérico se forma 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 el 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.

15

10. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el cual el revestimiento polimérico se forma 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

11. Un artículo de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el cual la plantilla de soporte del pie que absorbe líquido no tiene un revestimiento polimérico repelente al líquido.

30

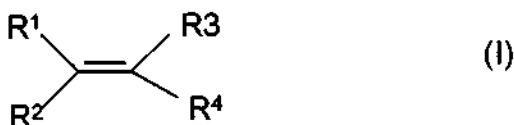
12. Un artículo de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el cual la plantilla de soporte del pie que absorbe líquido es extraíble.

35

13. Un método para la preparación de un artículo de calzado de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende el tratamiento del artículo de calzado completo, para permitir que se deposite sobre el mismo un revestimiento polimérico repelente al líquido mediante un procedimiento de deposición de plasma, y proporcionando una plantilla de soporte del pie que absorbe líquido en la región del interior del artículo tratado sobre la que descansa el pie de quien lo calza.

40

14. Un método de acuerdo con la reivindicación 13 en el cual el revestimiento polimérico se forma por exposición de al menos parte de la superficie del artículo a un plasma pulsado que comprende un compuesto de fórmula (I)



en la cual R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituido con halo; y R^4 es un grupo $X-R^5$ en el cual R^5 es un grupo alquilo o haloalquilo y X es un enlace; un grupo de fórmula $-C(O)O-$, $-C(O)O(CH_2)_nY-$ en la cual n es un número entero de 1 a 10 e Y es un enlace o un grupo

45

sulfonamida; o un grupo $-(O)_pR^6(O)_q(CH_2)_t-$ en el cual 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.

5

15. Un método de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14 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 un estado esencialmente gaseoso, se produce una descarga luminosa en el interior de la cámara de plasma y se aplica una tensión pulsada adecuada.

10

16. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 en el cual los pulsos se aplican en una secuencia en la cual la proporción del tiempo activado : tiempo desactivado está en el intervalo de 1:500 a 1:1500.

15 17. Un método para la mejora de la comodidad de un artículo de calzado para el usuario que lo calza, comprendiendo dicho método el tratamiento de dicho artículo mediante un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16.