

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 667**

51 Int. Cl.:

<b>A43B 7/00</b>	(2006.01) <b>D06M 14/28</b>	(2006.01)
<b>A43D 11/00</b>	(2006.01) <b>D06M 14/30</b>	(2006.01)
<b>A43D 11/14</b>	(2006.01) <b>D06M 14/32</b>	(2006.01)
<b>B05D 3/14</b>	(2006.01) <b>D06M 14/34</b>	(2006.01)
<b>A43B 7/12</b>	(2006.01) <b>D06M 14/18</b>	(2006.01)
<b>D06M 10/02</b>	(2006.01) <b>D06M 14/24</b>	(2006.01)
<b>D06M 14/08</b>	(2006.01)	
<b>D06M 14/20</b>	(2006.01)	
<b>D06M 14/22</b>	(2006.01)	
<b>D06M 14/26</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2008 E 08845626 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 2212464**

54 Título: **Uso de un recubrimiento polimérico para reducir la penetración de agua con el tiempo durante el uso en un artículo de calzado**

30 Prioridad:

**30.10.2007 GB 0721202**

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

**10.12.2014**

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 2 524 667 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

Uso de un recubrimiento polimérico para reducir la penetración de agua con el tiempo durante el uso en un artículo de calzado

5

**[0001]** La presente invención se refiere a un método de tratamiento de artículos que, en uso, se someten a flexión, para reducir su susceptibilidad a la penetración de agua con el tiempo durante el uso y a artículos que han sido así tratados.

10 **[0002]** Las técnicas de deposición de plasma se han usado bastante ampliamente para la deposición de recubrimientos poliméricos sobre una gama de superficies, y en particular sobre superficies de tela. Esta técnica es reconocida por ser una técnica en seco limpia que genera pocos residuos en comparación con los métodos 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 en el  
15 plasma polimerizan sobre el sustrato.

**[0003]** La síntesis de polímeros convencional tiende a producir estructuras que contienen unidades de repetición que poseen un fuerte parecido con las especies del monómero, mientras que una red de polímero generada usando un plasma puede ser extremadamente compleja. Las propiedades del recubrimiento resultante pueden depender de  
20 la naturaleza del sustrato, además de la naturaleza del monómero usado y las condiciones bajo las que se deposita.

**[0004]** El uso de tecnología de polimerización por plasma en el tratamiento de una gama de accesorios de moda, que incluyen zapatos, de manera que se protejan en particular tejidos delicados del aceite o daño por agua y se hagan artículos tales como zapatos esencialmente resistentes al agua, se describe en el documento WO  
25 2007/083124.

**[0005]** Los presentes inventores han encontrado ahora que usando tecnología de potenciación del plasma, no solo puede lograrse un alto grado de protección resistente al agua, sino que también se potencia significativamente la durabilidad de la resistencia a la penetración de agua del artículo en uso.

30

**[0006]** Uso de un recubrimiento polimérico obtenido exponiendo la superficie de un artículo de calzado o un empeine construido para un artículo de calzado que, en uso, se somete a flexión, a procesamiento por plasma que usa un plasma que comprende un compuesto monomérico que se somete a polimerización por plasma para formar un polímero repelente del agua, y el artículo de calzado o empeine construido se expone durante un periodo de  
35 tiempo suficiente para permitir que se forme una capa polimérica sobre la superficie del mismo, como recubrimiento repelente del agua que es duradero a la distorsión o aumento en el tamaño de orificios de aguja en el empeine debido a la flexión, reduciendo así su susceptibilidad a la penetración de agua con el tiempo durante el uso.

**[0007]** El recubrimiento repelente del agua puede formarse por tecnología de ionización o activación tal como  
40 procesamiento por plasma

**[0008]** El recubrimiento repelente del agua puede aplicarse por otros métodos, por ejemplo, sumergiendo o aplicando con almohadilla. El recubrimiento repelente puede comprender un fluoropolímero, por ejemplo, politetrafluoroetileno (PTFE). Alternativamente, el recubrimiento repelente puede comprender un hidrocarburo o  
45 acabado basado en silicio. Ejemplos incluyen Teflon™ fabricado por Dupont y Oleophobol™ fabricado por Ciba.

**[0009]** Por medio de la invención, se proporciona un método de potenciamiento de la durabilidad de la resistencia de un artículo a la penetración de agua durante la flexión en uso. Esto es de particular beneficio en el caso, por ejemplo, de artículos de calzado, tales como zapatos y particularmente calzado deportivo tales como zapatillas para  
50 correr o deportivas, que están sometidas a tensiones de flexión considerables durante el uso diario.

**[0010]** El empeine de un artículo de calzado, tal como un zapato, normalmente incluye puntadas, bien para unir diferentes partes componentes del empeine o bien como característica decorativa. La puntada se proporciona frecuentemente en la parte delantera del zapato por motivos estéticos y la mayoría de las puntadas tienden a  
55 localizarse en el punto de flexión del artículo de calzado. Durante el uso, la flexión del artículo de calzado hace que los orificios de aguja creados de la puntada se distorsionen y aumenten de tamaño. El método de la presente invención proporciona un recubrimiento repelente del agua que es duradero a la distorsión o aumento en el tamaño de los orificios de aguja en el empeine, debido a flexión.

60 **[0011]** El proceso de la presente invención proporciona un recubrimiento repelente del agua a un artículo de calzado o empeine construido mientras que se permite que el artículo de calzado o empeine construido siga siendo permeable al aire.

**[0012]** Tratando el artículo de calzado entero o empeine construido de un artículo de calzado, mejoraron los  
65 resultados de repelencia del agua. Además, el tratamiento del artículo de calzado entero o empeine construido de un

artículo de calzado garantiza que se traten regiones del empeine que se proporcionan con orificios, por ejemplo, orificios de aguja y costuras. Éstas son regiones que se someten a tensión durante la flexión.

5 **[0013]** El proceso puede, sin embargo, aplicarse adecuadamente a otros artículos que están sometidos a flexión en uso y para los que se desea un alto grado de protección resistente al agua combinada con durabilidad de la resistencia a la penetración de agua en uso. Artículos adecuados incluyen, por ejemplo, tiendas de campaña, toldos, paraguas y sacos de dormir.

10 **[0014]** El potenciar la durabilidad de la resistencia a la penetración de agua del artículo según el proceso de la presente invención tiene la ventaja de que permite usar artículos menos caros sin comprometer el grado y durabilidad de la protección resistente al agua alcanzada. En el caso de zapatillas deportivas, por ejemplo, el tratar los zapatos según el presente proceso evita la necesidad de complejas técnicas de fabricación para introducir barreras físicas tales como membranas y medios que pueden usarse en zapatos más baratos.

15 **[0015]** En una realización, el artículo comprende un artículo de calzado o un empeine construido para un artículo de calzado. Así, puede tratarse el artículo de calzado completo, por ejemplo, un zapato completo. Alternativamente, puede tratarse un empeine construido, por ejemplo de un zapato, y luego unirse a una suela para formar un artículo de calzado. El artículo de calzado o empeine construido puede comprender además cordones.

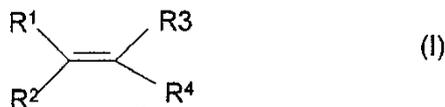
20 **[0016]** En una realización, la tecnología de ionización o activación usada es procesamiento por plasma, particularmente deposición de plasma.

25 **[0017]** Según una realización, por tanto, el proceso de la invención comprende exponer el artículo a plasma en un estado gaseoso durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que se cree una capa protectora sobre la superficie del artículo.

30 **[0018]** La expresión "capa protectora" se refiere a una capa, especialmente una capa polimérica, que proporciona alguna protección contra el daño por líquido, y en particular son repelentes de líquidos (tales como aceite y agua). Fuentes de líquidos de las que se protegen los artículos incluyen líquidos medioambientales tales como agua, y en particular lluvia, además de cualquier otro aceite o líquido, que pueda verterse accidentalmente.

35 **[0019]** Puede usarse adecuadamente cualquier compuesto monomérico o gas que se someta a polimerización por plasma para formar una capa de recubrimiento polimérica repelente del agua sobre la superficie del artículo. Monómeros adecuados que pueden usarse incluyen aquellos conocidos en la técnica por ser capaces de producir recubrimientos poliméricos repelentes del agua sobre sustratos por polimerización por plasma que incluyen, por ejemplo, compuestos carbonáceos que tienen grupos funcionales reactivos, particularmente sustancialmente compuestos de perfluoro dominados por  $-\text{CF}_3$  (véase el documento WO 97/38801), alquenos perfluorados (Wang y col., 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 WO 98/58117), compuestos orgánicos que comprenden dos dobles enlaces (documento WO 99/64662), compuestos orgánicos saturados que tienen una cadena de alquilo opcionalmente sustituida de al menos 5 átomos de carbono opcionalmente interpuestos con un heteroátomo (documento WO 00/05000), alquinos opcionalmente sustituidos (documento WO 00/20130), alquenos sustituidos con poliéter (documento US 6.482.531B) y macrociclos que contienen al menos un heteroátomo (documento US 6.329.024B).

45 **[0020]** Preferentemente, el artículo tal como el zapato, está provisto de un recubrimiento polimérico formado exponiendo el artículo a plasma que comprende un compuesto de fórmula (I)



50 en la que  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  están seleccionados independientemente de hidrógeno, alquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituidos con halo; y  $\text{R}^4$  es un grupo  $\text{X-R}^5$  en la que  $\text{R}^5$  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 que 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 la que  $\text{R}^6$  es arilo opcionalmente sustituido con halógeno, p es 0 o 1, q es 0 o 1 y t es 0 o un número entero de 1 a 10, a condición de que si q es 1, t sea distinto de 0, durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que se forme una capa polimérica protectora sobre la superficie del artículo.

60 **[0021]** Grupos haloalquilo adecuados para  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^5$  son grupos fluoroalquilo. Las cadenas de alquilo pueden ser lineales o ramificadas y pueden incluir restos cíclicos.

**[0022]** Para  $\text{R}^5$ , 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.

**[0023]** Para  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , se prefiere generalmente que las cadenas de alquilo tengan de 1 a 6 átomos de carbono.

5 **[0024]** Preferentemente,  $R^5$  es un haloalquilo, y más preferentemente un grupo perhaloalquilo, particularmente un grupo perfluoroalquilo de fórmula  $C_mF_{2m+1}$  en la que m es un número entero de 1 o más, adecuadamente de 1-20, y preferentemente de 4-12 tal como 4, 6 u 8.

**[0025]** Grupos alquilo adecuados para  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  tienen de 1 a 6 átomos de carbono.

10

**[0026]** En una realización, al menos uno de  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  es hidrógeno. En una realización particular,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  son todos hidrógeno. En todavía otra realización, sin embargo,  $R^3$  es un grupo alquilo tal como metilo o propilo.

15 **[0027]** En la que 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.

**[0028]** Grupos sulfonamida adecuados para Y incluyen aquellos de fórmula  $-N(R^7)SO_2^-$  en la que  $R^7$  es hidrógeno o alquilo tal como alquilo  $C_{1-4}$ , en particular metilo o etilo.

20 **[0029]** En una realización, el compuesto de fórmula (I) es un compuesto de fórmula (II)



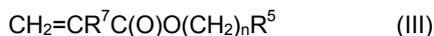
en la que  $R^5$  es como se ha definido anteriormente en relación con la fórmula (I).

25

**[0030]** En compuestos de fórmula (II), X en la fórmula (I) es un enlace.

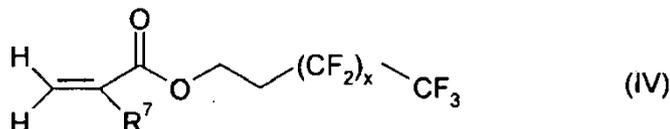
**[0031]** Sin embargo en una realización preferida, el compuesto de fórmula (I) es un acrilato de fórmula (III)

30



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

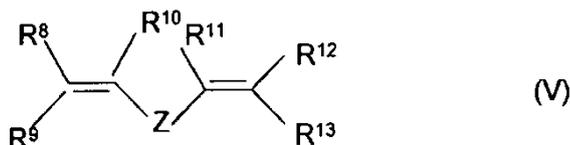
35



40 en la que  $R^7$  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 1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecilacrilato.

45 **[0032]** Alternativamente, un recubrimiento polimérico puede formarse exponiendo el 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.

**[0033]** Adecuadamente, el compuesto con más de un doble enlace comprende un compuesto de fórmula (V)

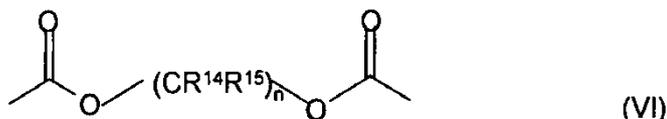


50

en la que  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  están todos independientemente seleccionados de hidrógeno, halógeno, alquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituidos con halo; y Z es un grupo de puente.

55 **[0034]** Ejemplos de grupos Z de puente adecuados para su uso en el compuesto de fórmula (V) son aquellos conocidos en la técnica de los polímeros. En particular, incluyen grupos alquilo opcionalmente sustituidos que pueden intercalarse con átomos de oxígeno. Sustituyentes opcionales adecuados para los grupos Z de puente incluyen grupos perhaloalquilo, en particular grupos perfluoroalquilo.

**[0035]** En una realización particularmente preferida, el grupo Z de puente incluye uno o más grupos aciloxi o éster. En particular, el grupo de puente de fórmula Z es un grupo de la sub-fórmula (VI)

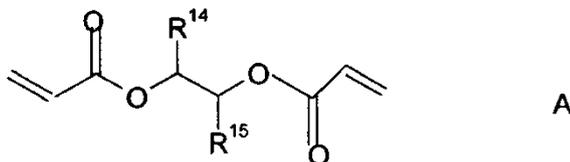


5 en la que n es un número entero de 1 a 10, adecuadamente de 1 a 3, cada R<sup>19</sup> y R<sup>15</sup> está seleccionado independientemente de hidrógeno, alquilo o haloalquilo.

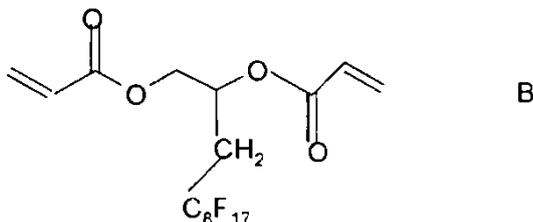
10 **[0036]** Adecuadamente, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> son haloalquilo tal como fluoroalquilo, o hidrógeno. En particular, todos son hidrógeno.

**[0037]** Adecuadamente, el compuesto de fórmula (V) contiene al menos un grupo haloalquilo, preferentemente un grupo perhaloalquilo.

15 **[0038]** Ejemplos particulares de compuestos de fórmula (V) incluyen los siguientes:



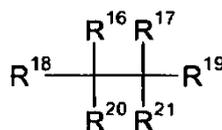
20 en la que R<sup>14</sup> y R<sup>15</sup> son como se han definido anteriormente, a condición de que al menos uno de R<sup>14</sup> o R<sup>15</sup> sea distinto de hidrógeno. Un ejemplo particular de un compuesto tal es un compuesto de fórmula B.



25 **[0039]** En otro aspecto, el recubrimiento polimérico se forma exponiendo el artículo a plasma que comprende un compuesto orgánico saturado monomérico, comprendiendo dicho compuesto una cadena de alquilo opcionalmente sustituida de al menos 5 átomos de carbono opcionalmente intercalados con un heteroátomo durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que se forme una capa polimérica sobre la superficie.

30 **[0040]** El término "saturado", como se usa en el presente documento, significa que el monómero no contiene múltiples enlaces (es decir, dobles o triples enlaces) entre dos átomos de carbono que no son parte de un anillo aromático. El término "heteroátomo" incluye átomos de oxígeno, azufre, silicio o de nitrógeno. Si la cadena de alquilo está intercalada por un átomo de nitrógeno, estará sustituida de manera que forme una amina secundaria o terciaria. Similarmente, los silicios estarán sustituidos apropiadamente, por ejemplo, con dos grupos alcoxi.

35 **[0041]** Compuestos orgánicos monoméricos particularmente adecuados son aquellos de fórmula (VII)



(VII)

40 en la que R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup> y R<sup>20</sup> están seleccionados independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituidos con halo; y R<sup>21</sup> es un grupo X-R<sup>22</sup> en la que R<sup>22</sup> es un grupo alquilo o haloalquilo y X es un enlace; un grupo de fórmula -C(O)O(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>Y- en la que x es un número entero de 1 a 10 e Y es un enlace o un grupo sulfonamida; o un grupo -(O)<sub>p</sub>R<sup>23</sup>(O)<sub>s</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>- en la que R<sup>23</sup> es arilo opcionalmente sustituido con halógeno, p es 0 o 1, s es 0 o 1 y t es 0 o un número entero de 1 a 10, a condición de que si s es 1, t sea distinto de 0.

**[0042]** 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.

**[0043]** Para  $R^{22}$ , las cadenas de alquilo comprenden adecuadamente 1 o más átomos de carbono, 5 adecuadamente de 1-20 átomos de carbono, y preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono.

**[0044]** Preferentemente,  $R^{22}$  es un haloalquilo, y más preferentemente un grupo perhaloalquilo, particularmente un grupo perfluoroalquilo de fórmula  $C_zF_{2z+1}$  en la que z es un número entero de 1 o más, adecuadamente de 1-20, y preferentemente de 6-12 tal como 8 o 10.

10 **[0045]** Si 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.

15 **[0046]** Grupos sulfonamida adecuados para Y incluyen aquellos de fórmula  $-N(R^{23})SO_2^-$  en la que  $R^{23}$  es hidrógeno, alquilo o haloalquilo tal como alquilo  $C_{1-4}$ , en particular metilo o etilo.

20 **[0047]** Los compuestos monoméricos usados en el proceso de la invención comprenden preferentemente un alcano  $C_{6-25}$  opcionalmente sustituido con halógeno, en particular un perhaloalcano, y especialmente un perfluoroalcano.

**[0048]** En todavía otra alternativa, el artículo se expone a plasma que comprende un alquino opcionalmente sustituido durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que se forme una capa polimérica sobre la superficie.

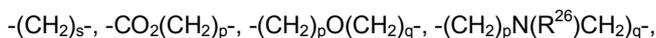
25 **[0049]** Adecuadamente, los compuestos de alquino usados en el proceso de la invención comprenden cadenas de átomos de carbono, que incluyen uno o más triples enlaces carbono-carbono. Las cadenas pueden estar opcionalmente intercaladas con un heteroátomo y pueden llevar sustituyentes que incluyen anillos y otros grupos funcionales. Cadenas adecuadas, que puede ser lineales o ramificadas, tienen de 2 a 50 átomos de carbono, más adecuadamente de 6 a 18 átomos de carbono. Pueden estar presentes tanto en el monómero usado como material 30 de partida como pueden crearse en el monómero en la aplicación del plasma, por ejemplo, por la apertura de anillo.

**[0050]** Compuesto orgánicos monoméricos particularmente adecuados son aquellos de fórmula (VIII)



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

40 **[0051]** Grupos  $X^1$  de puente adecuados incluyen grupos de fórmulas



45  $-(CH_2)_pN(R^{26})SO_2-$ , en las que s es 0 o un número entero de 1 a 20, p y q están seleccionados independientemente de número enteros de 1 a 20; y  $R^{26}$  es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo. Grupos alquilo particulares para  $R^{26}$  incluyen alquilo  $C_{1-6}$ , en particular, metilo o etilo.

**[0052]** Si  $R^{24}$  es alquilo o haloalquilo, se prefiere generalmente que tenga de 1 a 6 átomos de carbono.

50 **[0053]** Grupos haloalquilo adecuados para  $R^{24}$  incluyen grupos fluoroalquilo. Las cadenas de alquilo pueden ser lineales o ramificadas y pueden incluir restos cíclicos. Preferentemente, sin embargo,  $R^{24}$  es hidrógeno.

**[0054]** Preferentemente,  $R^{25}$  es un haloalquilo, y más preferentemente un grupo perhaloalquilo, particularmente un grupo perfluoroalquilo de fórmula  $C_rF_{2r+1}$  en la que r es un número entero de 1 o más, adecuadamente de 1-20, y 55 preferentemente de 6-12 tal como 8 o 10.

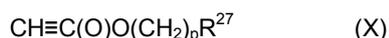
**[0055]** En una realización preferida, el compuesto de fórmula (VIII) es un compuesto de fórmula (IX)



60 en la que 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  $C_6F_{13}$ .

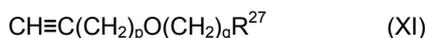
**[0056]** En una realización preferida alternativa, el compuesto de fórmula (VIII) es un compuesto de fórmula (X)

65



en la que p es un número entero de 1 a 20 y  $\text{R}^{27}$  es como se ha definido anteriormente en relación con la fórmula (IX) anterior, en particular, un grupo  $\text{C}_8\text{F}_{17}$ . Preferentemente en este caso, p es un número entero de 1 a 6, lo más preferentemente aproximadamente 2.

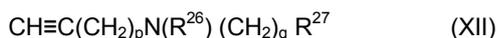
**[0057]** Otros ejemplos de compuestos de fórmula (I) son compuestos de fórmula (XI)



10

en la que 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  $\text{R}^{27}$  es como se define en relación con la fórmula (IX), en particular un grupo  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ ; o compuestos de fórmula (XII)

15



en la que p es como se ha definido anteriormente, pero en particular es 1, q es como se ha definido anteriormente, pero en particular es 1,  $\text{R}^{26}$  es como se ha definido anteriormente y en particular es hidrógeno, y  $\text{R}^{27}$  es como se define en relación con la fórmula (IX), en particular un grupo  $\text{C}_7\text{F}_{15}$ ;

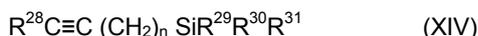
20 o compuestos de fórmula (XIII)



en la que p es como se ha definido anteriormente, pero en particular es 1,  $\text{R}^{26}$  es como se ha definido anteriormente, y en particular es etilo, y  $\text{R}^{27}$  es como se define en relación con la fórmula (IX), en particular un grupo  $\text{C}_8\text{F}_{17}$ .

**[0058]** En una realización alternativa, el monómero de alquino usado en el proceso es un compuesto de fórmula (XIV)

30



en la que  $\text{R}^{28}$  es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituidos con halógeno,  $\text{R}^{29}$ ,  $\text{R}^{30}$  y  $\text{R}^{31}$  están seleccionados independientemente de alquilo o alcoxi, en particular alquilo  $\text{C}_{1-6}$  o alcoxi.

35 **[0059]** Grupos preferidos  $\text{R}^{28}$  son hidrógeno o alquilo, en particular alquilo  $\text{C}_{1-6}$ .

**[0060]** Grupos preferidos  $\text{R}^{29}$ ,  $\text{R}^{30}$  y  $\text{R}^{31}$  son alcoxi  $\text{C}_{1-6}$ , en particular etoxi.

40 **[0061]** Condiciones precisas bajo las cuales tiene lugar la polimerización por plasma de un modo eficaz variarán dependiendo de factores tales como la naturaleza del polímero, el artículo que está tratándose, etc., y se determinarán usando procesos rutinarios conocidos en la técnica.

45 **[0062]** Plasmas adecuados para su uso en el proceso de la invención incluyen plasmas de no equilibrio tales como aquellos generados por radiofrecuencias (RF), microondas o corriente continua (CC). Pueden operar a presiones atmosféricas o sub-atmosféricas como se conoce en la técnica. En particular, sin embargo, se generan por radiofrecuencias (Rf).

50 **[0063]** Pueden usarse diversas formas de equipo para generar plasmas gaseosos. Generalmente, éstos comprenden recipientes o cámaras de plasma en las que pueden generarse plasmas. Ejemplos particulares de tal equipo se describen, por ejemplo, en los documentos WO2005/089961 y WO02/28548, pero están disponibles muchos otros aparatos generadores de plasma convencionales.

55 **[0064]** En el proceso, en general, el sustrato que va a tratarse se coloca dentro de una cámara de plasma junto con uno o más monómeros, que pueden generar la sustancia polimérica diana, en un estado esencialmente gaseoso, se genera una descarga luminiscente dentro de la cámara y se aplica un voltaje adecuado, que puede pulsarse preferentemente.

**[0065]** Como se usa en el presente documento, la expresión "en un estado esencialmente gaseoso" se refiere a gases o vapores, tanto solos como en mezcla, además de aerosoles.

60

**[0066]** El gas presente dentro de la cámara de plasma puede comprender un vapor del compuesto monomérico solo, pero puede combinarse con un gas portador, en particular, un gas inerte tal como helio o argón. En particular, el helio es un gas portador preferido, si se requiere un portador, ya que éste puede minimizar la fragmentación del monómero.

65

- [0067]** Cuando se usa como una mezcla, las cantidades relativas del vapor de monómero con respecto al gas portador se determinan adecuadamente según procesos que son convencionales en la materia. La cantidad de monómero añadido dependerá a cierto grado de la naturaleza del monómero particular que se usa, la naturaleza del sustrato, el tamaño de la cámara de plasma, etc. Generalmente, en el caso de cámaras convencionales, el monómero se administra en una cantidad de 50-1000 mg/minuto, por ejemplo, a una tasa de 10-150 mg/minuto. Se apreciará, sin embargo, que la tasa dependerá mucho del tamaño de reactor elegido y el número de sustratos requeridos para procesarse de una vez; esto depende a su vez de consideraciones tales como el rendimiento anual requerido y el gasto de capital.
- 10 **[0068]** El gas portador, tal como helio, se administra adecuadamente a una tasa constante, por ejemplo, a una tasa de 5-90 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm), por ejemplo, de 15-30 sccm. En algunos casos, la relación de monómero con respecto a 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 aproximadamente 1:0 a 1:10. La relación precisa seleccionada será de manera que se garantice que se logra la velocidad de flujo requerida mediante el proceso.
- 15 **[0069]** En algunos casos, un plasma de potencia continuo preliminar puede ser generado, por ejemplo, durante de 15 segundos a 10 minutos dentro de la cámara. Éste puede actuar de pre-tratamiento superficial o etapa de activación, asegurando que el propio monómero se una fácilmente a la superficie, de manera que a medida que se produce la polimerización, la deposición "crece" sobre la superficie. La etapa de pre-tratamiento puede realizarse antes de que el monómero se introduzca en la cámara, en presencia de solo un gas inerte.
- 20 **[0070]** Entonces, el plasma cambia adecuadamente a un plasma pulsado para permitir que avance la polimerización, al menos cuando el monómero está presente.
- 25 **[0071]** En todos los casos, una descarga luminiscente se genera adecuadamente aplicando un voltaje de alta frecuencia, por ejemplo, a 13,56 MHz. Éste se aplica usando electrodos, que pueden ser internos o externos a la cámara, generalmente usados para cámaras grandes y pequeñas, respectivamente.
- 30 **[0072]** Adecuadamente, el gas, vapor o mezcla de gases se suministra a una tasa de al menos 1 centímetro cúbico estándar por minuto (sccm) y preferentemente en el intervalo de 1 a 100 sccm.
- 35 **[0073]** En el caso del vapor de monómero, éste se suministra adecuadamente a una tasa de 80-1000 mg/minuto mientras se aplica el voltaje continuo o pulsado. Puede, sin embargo, ser más apropiado para uso a escala industrial tener una administración de monómero total fija que variará con respecto al tiempo de proceso definido y también dependerá de la naturaleza del monómero y el efecto técnico requerido.
- 40 **[0074]** Pueden administrarse gases o vapores en la cámara de plasma usando cualquier proceso convencional. Por ejemplo, pueden sacarse, inyectarse o bombearse en la región de plasma. En particular, si se usa una cámara de plasma, los gases o vapores pueden extraerse en la cámara como resultado de una reducción en la presión dentro de la cámara, producida por el uso de una bomba de evacuación. Alternativamente, pueden bombearse, pulverizarse, sumergirse, ionizarse electrostáticamente o inyectarse en la cámara o administrarse por cualquier otro medio conocido para administrar un líquido o vapor a un recipiente.
- 45 **[0075]** La polimerización se efectúa adecuadamente usando vapores de compuestos de fórmula (I), que se mantienen a presiones de 0,1 a 400 mtorr.
- 50 **[0076]** Los campos aplicados son adecuadamente de potencia de 5 a 500W, adecuadamente a aproximadamente 10 - 200 W de potencia pico, aplicada como un campo continuo o pulsado. Si se requieren pulsos, pueden aplicarse en una secuencia que da potencias promedio muy bajas, por ejemplo, en una secuencia en la que la relación del tiempo encendido: tiempo apagado está en el intervalo de 1:500 a 1:1500. Ejemplos particulares de tal secuencia son secuencias en las que la potencia está encendida durante 20-50  $\mu$ s, por ejemplo aproximadamente 30  $\mu$ s, y apagada durante de 1000  $\mu$ s a 30000  $\mu$ s, en particular aproximadamente 20000  $\mu$ s. Potencias promedio típicas obtenidas de esta forma son 0,01 W.
- 55 **[0077]** La potencia de RF total requerida para el procesamiento de un lote de zapatos 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 el tipo y número de artículos que se potencian en el lote.
- 60 **[0078]** Adecuadamente, una cámara de plasma usada es de suficiente volumen para acomodar artículos tales como tiendas de campaña y sacos de dormir.
- [0079]** Un aparato y proceso particularmente adecuado para tratar artículos según la invención se describe en el documento WO2005/089961, cuyo contenido se incorpora por este documento por referencia.
- 65 **[0080]** En particular, si se usan cámaras de alto volumen de este tipo, el plasma se crea con un voltaje como un

campo pulsado, a una potencia promedio de 0,001 a 500 W/m<sup>3</sup>, por ejemplo a de 0,001 a 100 W/m<sup>3</sup> y adecuadamente a de 0,005 a 0,5 W/m<sup>3</sup>.

5 **[0081]** Estas condiciones son particularmente adecuadas para depositar recubrimientos uniformes de buena calidad, en grandes cámaras, por ejemplo, en cámaras en las que la zona de plasma tiene un volumen superior a 500 cm<sup>3</sup>, por ejemplo, 0,1 m<sup>3</sup> o más, tales como de 0,5 m<sup>3</sup>-10 m<sup>3</sup> y adecuadamente a aproximadamente 1 m<sup>3</sup>. Las capas formadas de esta forma tienen buena resistencia mecánica.

10 **[0082]** Las dimensiones de la cámara se seleccionarán de manera que acomoden los artículos particulares que están tratándose. Por ejemplo, cámaras generalmente cilíndricas pueden ser adecuadas para una amplia gama de aplicaciones, pero si fuera necesario, pueden construirse cámaras alargadas o rectangulares o de hecho cuboides, o de cualquier otra forma adecuada.

15 **[0083]** La cámara puede ser un recipiente sellable, para permitir procesos discontinuos, o puede comprender entradas y salidas para los artículos, para permitir que se utilice en un proceso semi-continuo. En particular en el último caso, las condiciones de presión necesarias para crear una descarga de plasma dentro de la cámara se mantienen usando bombas de alto volumen, como es convencional, por ejemplo, en un dispositivo con una "fuga silbante". Sin embargo, también será posible procesar artículos de calzado a presión atmosférica, o próxima a, invalidando la necesidad de "fugas silbantes".

20 **[0084]** Los campos aplicados son adecuadamente de potencia de 20 a 500 W, adecuadamente a aproximadamente 100 W de potencia pico, aplicada como un campo pulsado. Los pulsos se aplican en una secuencia que da potencias promedio muy bajas, por ejemplo, en una secuencia en la que la relación del tiempo encendido: tiempo apagado está en el intervalo de 1:3 a 1:1500, dependiendo de la naturaleza del gas de monómero  
25 empleado. Aunque para los monómeros que pueden ser difíciles de polimerizar, los intervalos de tiempo encendido: tiempo apagado pueden estar en el extremo inferior de este intervalo, por ejemplo, de 1:3 a 1:5, pueden tener lugar muchas polimerizaciones con un intervalo de tiempo encendido : tiempo apagado de 1:500 a 1:1500. Ejemplos particulares de tal secuencia son secuencias en las que la potencia está encendida durante 20-50 μs, por ejemplo, aproximadamente 30 μs, y apagada durante de 1000 μs a 30000 μs, en particular aproximadamente 20000 μs.  
30 Potencias promedio típicas obtenidas de esta forma son 0,01 W.

**[0085]** Los campos se aplican adecuadamente de 30 segundos a 90 minutos, preferentemente de 5 a 60 minutos, dependiendo de la naturaleza del monómero y el sustrato, y la naturaleza del recubrimiento diana requerido.

35 **[0086]** Los artículos que se han tratado según el proceso descrito anteriormente y que son novedosos forman otro aspecto de la invención.

**[0087]** Así, en particular, la invención proporciona un zapato tratado según el proceso que se ha descrito anteriormente. Tratamientos preferidos son como se han explicado resumidamente anteriormente.

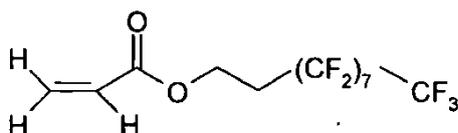
40 **[0088]** La invención se describirá ahora particularmente a modo de ejemplo.

#### Ejemplo 1

45 **[0089]** Se colocaron cuatro pares de zapatos de golf en una cámara de plasma con un volumen de procesamiento de ~ 300 litros. La cámara se conectó al suministro de los gases y o vapores requeridos, mediante un control de flujo másico y/o medidor de flujo másico líquido y un inyector de mezcla o depósito de monómero, según convenga.

50 **[0090]** La cámara se evacuó a entre 3 - 10 mtorr de presión base antes de dejar que el helio en la cámara a 20 sccm alcanzara una presión de hasta 80 mtorr. Entonces se generó un plasma de potencia continuo durante 4 minutos usando RF a 13,56 MHz a 300 W.

**[0091]** Después de este periodo, 1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecilacilato (CAS n° 27905-45-9) de fórmula



55 se puso en la cámara a una tasa de 120 miligramos por minuto y el plasma cambió a un plasma pulsado a 30 microsegundos de tiempo encendido y 20 milisegundos de tiempo apagado a una potencia pico de 100 W durante 40 minutos. Al completarse los 40 minutos, la potencia del plasma se apagó junto con los gases y vapores de  
60 procesamiento y la cámara se evacuó de nuevo a la presión base. La cámara se ventiló entonces a presión atmosférica y los zapatos se sacaron.

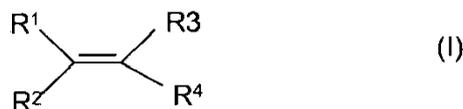
**[0092]** Éstos se probaron para la durabilidad de la resistencia a la penetración de agua después de flexión prolongada (50.000 flexiones a 20 mm de profundidad de inmersión) según procesos de prueba convencionales. Los resultados se compararon para los mismos zapatos, pero sin tratamiento.

- 5 **[0093]** En la mayoría de los casos, el número de flexiones antes de que se produjera la penetración de agua fue significativamente mayor para el zapato tratado que para el zapato sin tratar, como puede apreciarse de los resultados presentados en la Figura 1. En esta figura, la columna A muestra los resultados obtenidos para un zapato de cuero resistente al agua de costura sellada con membrana tratado según el proceso anterior (sin sombrear) en comparación con un zapato sin tratar (sombreado). Las columnas B, C y D muestran los resultados obtenidos para
- 10 zapatos de cuero resistentes al agua de costura sellada sin una membrana (B), zapatos de cuero resistentes al agua solos (es decir, sin una membrana o sellado por costura) (C) y zapatos de cuero no resistentes al agua (D) y los homólogos sin tratar correspondientes. En todos los casos, la durabilidad del zapato tratado a la penetración de agua superó los requisitos estándar de la industria, mientras que todos los zapatos sin tratar, que incluyen aquellos que contienen membranas, presentaron durabilidad inaceptable de la resistencia a la penetración del agua.

15

## REIVINDICACIONES

1. Uso de un recubrimiento polimérico obtenido exponiendo la superficie de un artículo de calzado o un empeine construido para un artículo de calzado que, en uso, se somete a flexión, a procesamiento por plasma que usa un plasma que comprende un compuesto monomérico que se somete a polimerización por plasma para formar un polímero repelente del agua, y el artículo de calzado o empeine construido se expone durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que se forme una capa polimérica sobre la superficie del mismo, como un recubrimiento repelente del agua que es duradero a la distorsión o aumento en el tamaño de orificios de aguja en el empeine debido a la flexión, reduciendo así su susceptibilidad a la penetración de agua con el tiempo durante el uso.
2. Un uso según la reivindicación 1, en el que el artículo de calzado o empeine construido comprende además cordones.
3. Un uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el artículo de calzado o empeine construido es una zapatilla deportiva o un empeine construido para una zapatilla deportiva .
4. Un uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el artículo de calzado o empeine construido se expone a plasma pulsado dentro de una cámara de deposición de plasma.
5. Un uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto monomérico es un compuesto de fórmula (I)



- en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  están seleccionados independientemente de hidrógeno, alquilo, haloalquilo o arilo opcionalmente sustituidos con halo; y  $R^4$  es un grupo  $X-R^5$  en la que  $R^5$  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 que 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 la que  $R^6$  es arilo opcionalmente sustituido con halógeno, p es 0 o 1, q es 0 o 1 y t es 0 o un número entero de 1 a 10, a condición de que si q es 1, t sea distinto de 0, durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que se cree una capa polimérica protectora sobre la superficie del artículo.

6. Un uso según la reivindicación 5, en el que el compuesto de fórmula (I) es un compuesto de fórmula (II)

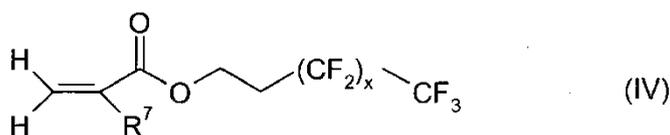


en la que  $R^5$  es como se define en la reivindicación 5 o un compuesto de fórmula (III)



en la que n y  $R^5$  son como se definen en la reivindicación 5 y  $R^7$  es hidrógeno, alquilo  $C_{1-10}$  o haloalquilo  $C_{1-10}$ .

7. Un uso según la reivindicación 5, en el que el compuesto de fórmula (III) es un compuesto de fórmula (IV)



en la que  $R^7$  es como se define en la reivindicación 6 y x es un número entero de 1 a 9.

8. Un uso según la reivindicación 7, en el que el compuesto de fórmula (IV) es 1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecilacrilato.

9. Un uso según cualquier reivindicación precedente, en el que el artículo de calzado o empeine construido que va a tratarse se coloca dentro de una cámara de plasma junto con uno o más monómeros, que pueden generar la sustancia polimérica diana, en un estado esencialmente gaseoso, una descarga luminiscente se genera dentro de la cámara y se aplica un voltaje pulsado adecuado.

10. Un uso según la reivindicación 9, en el que se aplican pulsos en una secuencia en la que la relación del tiempo encendido: tiempo apagado está en el intervalo de 1:500 a 1:1500.

5 11. Un uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el artículo de calzado o empeine construido es un zapato y en el que la reducción en susceptibilidad a la penetración del agua se produce durante al menos 50.000 flexiones del zapato.

12. Un uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el artículo de calzado o empeine construido comprende un zapato de cuero resistente al agua de costura sellada con membrana.

10

13. Un uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el artículo de calzado o empeine construido comprende un zapato de cuero resistente al agua de costura sellada sin una membrana.

15 14. Un uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el artículo de calzado o empeine construido comprende un zapato de cuero resistente al agua sin una membrana o costura sellada.

15. Un uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el artículo de calzado o empeine construido comprende un zapato de cuero no resistente al agua.

Figura 1

