



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0100769  
(43) 공개일자 2010년09월15일

(51) Int. Cl.

A43B 23/06 (2006.01) A43B 23/02 (2006.01)  
D06M 10/00 (2006.01) D06M 15/256 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7009517

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년10월28일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년04월29일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2008/003640

(87) 국제공개번호 WO 2009/056809

국제공개일자 2009년05월07일

(30) 우선권주장

0721202.0 2007년10월30일 영국(GB)

(71) 출원인

피2아이 리미티드

영국 옥스퍼드셔 오엑스14 4에스에이 어빙턴 밀턴  
파크 센트럴 127 유닛 14

(72) 발명자

쿨슨, 스티븐

영국 옥스퍼드셔 오엑스 14 5에프피 어빙턴 니브  
뮤즈 18

(74) 대리인

특허법인무한

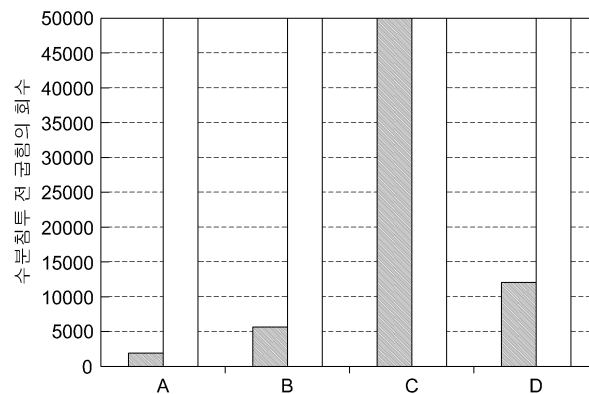
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 풋웨어아이템의 사용 중 시간의 경과에 따라 수분 침투를 줄이는 것에 대한 방법

### (57) 요약

사용 중 자주 구부러지는 아이템이 사용 중 시간 경과에 따라 수분 침투에 대한 감수성을 줄이기 위해 처리하는 방법이다. 상기 방법은 이온화 또는 활성화 기술에 의해 아이템의 표면을 발수 코팅 또는 표면 개질 형성으로 구성된다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

사용 중 자주 구부러지는 풋웨어 아이템 또는 상기 풋웨어 아이템에 부착된(constructed) 갑피(upper)의 사용 중, 시간이 경과함에 따른 수분의 침투에 대한 감수성을 줄이기 위하여,

상기 풋웨어아이템 또는 상기 부착된 갑피의 표면에 발수 코팅 또는 표면 개질을 형성하는 것을 포함하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 발수코팅 또는 표면 개질은 이온화 또는 활성화 기술에 의하여 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 풋웨어아이템 또는 부착된 갑피는 신발끈(laces)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 풋웨어아이템 또는 부착된 갑피는 운동화 또는 운동화에 부착된 갑피인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온화 또는 활성화 기술은 플라즈마 공정인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제4항에 있어서,

플라즈마 중합을 거쳐 발수성 고분자를 형성하는 단량체 화합물을 포함하는 플라즈마를 사용한 플라즈마 단계를 포함하고,

상기 풋웨어 아이템과 상기 부착된 갑피는 고분자막이 표면에 형성되도록 충분한 시간 동안 노출되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,

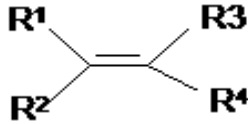
상기 풋웨어아이템과 부착된 갑피는 플라즈마 증착 챔버(chamber) 내에서 펄스 플라즈마에 노출되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 8

제6항 또는 7항에 있어서,

상기 단량체 화합물은 화학식(1)의 화합물이고, 충분한 시간 동안 아이템의 표면에 보호 고분자막이 형성되도록 하는 화합물

[화학식 1]



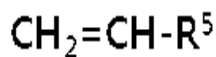
(상기 화학식(1)에서  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 는 수소, 알킬기, 할로알킬기(haloalkyl), 또는 할로겐 원자에 의해 임의로 치환된 아틸로부터 독립적으로 선택되고;  $R^4$ 는  $X-R^5$  기이고, 여기서,  $R^5$ 는 알킬기 또는 할로알킬기이고  $X$ 는 결합 부위(bond)임;  $-C(O)O-$ ,  $-C(O)O(CH_2)_nY-n$ 이고, 여기서,  $n$ 은 1 내지 10의 정수이고  $Y$ 는 결합부위이거나 또는 설포아마이드기임; 또는  $-(O)_pR^6(O)_q(CH_2)_t-$  기이고, 여기서,  $R^6$ 는 할로겐 원자에 의해 임의로 치환된 아틸기,  $p$ 는 0 또는 1,  $q$ 는 0 또는 1이고  $t$ 는 0 또는 1 내지 10의 정수이고,  $q$ 가 1일 경우  $t$ 는 0이 아닌 정수임)

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

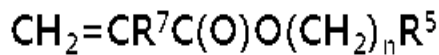
화학식(1)의 화합물은 화학식(2)의 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

[화학식 2]



(상기 화학식(2)에서,  $R^5$ 는 제8항에서 정의된 화합물 또는 화학식 (3)의 화합물이고,

[화학식 3]



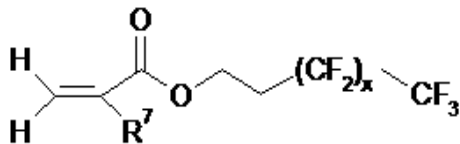
$n$ 과  $R^5$ 는 제8항에서 정의된 것이고  $R^7$ 은 수소,  $C_{1-10}$  알킬기 또는  $C_{1-10}$  할로알킬기이다.)

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

화학식(3)의 화합물은 화학식(4)의 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

[화학식 4]



(상기 화학식(4)에서  $R^7$ 은 제8항에서 정의된 것이고,  $x$ 는 1 내지 9의 정수.)

#### 청구항 11

제8항에 있어서,

화학식(4)의 화합물은 1H, 1H, 2H, 2H-헵타데카플루오로데실아크릴레이트 (1H, 1H, 2H, 2H-heptadecafluorodecylacrylate)인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

처리된 상기 풋웨어아이템 또는 부착된 갑피는 타겟 고분자 물질을 생성할 수 있는 한 개 또는 그 이상의 단량체와 함께 플라즈마 챔버 내에 놓여지고, 기본적으로 기체인 상태에서 글로우 방전은 챔버 내에서 일어나고, 적절한 펄스 전압이 인가되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

펄스는 타임온(time on) : 타임오프(time off)의 비율이 1:500 내지 1:1500인 범위에서 시퀀스(sequence)에 인가되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

사용 중 시간 경과에 따른 수분 침투에 대한 풋웨어아이템에서 풋웨어아이템 또는 부착된 갑피의 민감도를 낮추기 위해 플라즈마 중합화 증착 공정의 사용.

#### 청구항 15

사용 중 시간 경과에 따른 수분 침투에 대한 풋웨어아이템에서 풋웨어아이템 또는 부착된 갑피의 민감도를 낮추기 위해 발수성 고분자를 형성하도록 플라즈마 중합화를 거친 단량체 화합물의 사용.

#### 청구항 16

제1항 내지 제13항 중 어느 하나의 방법으로 처리된 신발 또는 부착된 갑피.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 사용 중 자주 구부러지는 아이템을 이용하는 동안 시간 경과에 따라 수분 침투에 대한 감수성(susceptibility)을 줄이기 위한 처리 방법과 처리된 아이템에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 플라즈마 증착 기술(plasma deposition techniques)은 표면의 범위, 그리고 특히 섬유 표면에 고분자 코팅(polymeric coating)의 증착을 하기 위하여 상당히 널리 사용되어 왔다. 이 기술은 깨끗한 것으로 알려져 있고, 적은 폐기물을 발생하는 건식 기술(dry technology)은 기존의 습식 화학방식(wet chemical methods)과 비교된다. 이 방법을 사용하면 플라즈마는 전기장(electrical field)의 지배를 받는 유기 분자(organic molecules)들로부터 형성된다. 이것이 기질(substrate)이 존재하는 곳에서 행해질 때 플라즈마 내부에 있는 화합물의 라디칼(radical of the compound)들은 기질 위에서 중합(polymerization)한다.

[0003] 중래의 고분자 합성(polymer synthesis)은 단량체(monomer) 종들과 매우 유사한 반복 단위(repeat unit)를 포함하는 구조를 만들어내는 경향이 있지만, 플라즈마를 이용하여 형성된 고분자 네트워크(polymer network)는 매우 복잡할 수 있다. 그 결과 생긴 코팅의 특성은 사용된 단량체(monomer) 고유한 성질과 증착(deposition)된 조건뿐만 아니라 기질의 고유한 성질에 의해 결정된다.

[0004] 특히 섬세한 직물을 기름이나 물에 의한 손상으로부터 보호하고 기본적으로 방수(waterproof)인 신발 같은 제품을 만들기 위해서 신발을 포함한 다양한 패션 액세서리를 처리에서 플라즈마 중합(plasma polymerization) 기술의 사용은 WO 2007/083124에 서술되어 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 신발 같은 풋웨어아이템(item of footwear)의 갑피(upper)는 전형적으로 갑피 부분의 다른 요소나 장식용 부품(decorative feature)을 연결하기 위해 스티치(stitching)가 포함된다. 그 스티치는 종종 미적인 이유

(aesthetic reasons)로 신발의 앞부분에 제공하며 스티치의 가장 많은 수는 풋웨어아이템의 구부러지는 부분에 위치하는 경향이 있다. 사용하는 동안 풋웨어아이템의 구부러짐(flexing)은 비틀린 스티치로(stitching to distort)부터 만들어진 바늘구멍과 크기의 증가를 초래한다. 본 발명의 방법은 비틀림(distortion)과 구부러짐 때문에 생기는 갑피의 바늘 구멍 크기의 증가에 대해 내구력이 있는 발수 코팅을(water repellent coating) 제공한다.

### 과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명자는 플라즈마를 사용하여 고도의 방수처리(waterproofing) 보호가 달성될 수 있을 뿐만 아니라 사용 중 아이템의 수분 침투(water penetration)에 대한 저항력의 내구성이 크게 향상된 것을 알 수 있었다.
- [0007] 그에 따라 본 발명은 사용 중 자주 구부러지는 아이템을 이용하는 동안 시간 경과에 따라 수분 침투(water penetration)에 대한 감수성(susceptibility)을 줄이기 위한 처리 방법을 제공한다. 상기 방법은 아이템의 표면에 발수 코팅(water repellent coating) 또는 표면 개질(surface modification) 형성으로 구성된다.
- [0008] 발수 코팅은 플라즈마 공정(plasma processing)같은 이온화(ionization) 또는 활성화(activation) 기술에 의해 형성될 것이다.
- [0009] 발수 코팅은 다른 방법들, 일례로 담금(dipping), 패드(pad)를 대는 것에 의해서도 적용될 것이다. 발수 코팅(water repellent coating)은 불화중합체(fluoropolymer), 일례로 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene; PTEE)으로 구성될 것이다. 그렇지 않으면 또는 발수 코팅은 탄화수소(hydrocarbon)나 실리콘 기반의 마감제(silicon based finish)로 구성되어 있을 것이다. 그 예는 듀폰(Dupont)사에서 제조하는 테플론™(Teflon™)과 시바(Ciba)사에서 제조하는 올레오포볼™(Oleophobol™)이 포함된다.

### 발명의 효과

- [0010] 본 발명에 의한 방법은 사용 중 구부러질 때 수분 침투(water penetration)에 대한 아이템의 저항성의 내구성(durability)을 향상시켜 준다. 이것은 신발과 같은 풋웨어아이템(item of footwear)과 특히 매일 사용할 때 상당한 굴곡압박(flexing strain)을 받는 러닝화 또는 트레이너화와 같은 운동화의 경우에 특히 유용하다.
- [0011] 본 발명의 방법은 풋웨어아이템(item of footwear) 또는 부착된 갑피(constructed upper)에 통기성(air permeable)이 있는 반면, 풋웨어아이템 또는 부착된 갑피에 발수 코팅을 제공한다.
- [0012] 풋웨어아이템(item of footwear)의 전체 또는 풋웨어아이템의 부착된 갑피를 처리하는 것에 의하여 발수 성과(water repellent result)는 향상된다. 게다가 풋웨어아이템의 전체 또는 풋웨어아이템의 부착된 갑피의 처리는 반드시 바늘구멍과 솔기(seam) 등의 구멍을 제공하는 갑피 부분이 처리되도록 한다.
- [0013] 그러나 그 방법은 사용 중 자주 구부러지는 다른 아이템에 적절하게 적용될 것이다. 사용 중 수분 침투에 대한 저항성의 내구력과 결합된 고도의 방수성 보호가 요구된다. 적절한 아이템은 텐트, 차양, 우산 및 침낭을 포함한다.
- [0014] 본 발명의 방법을 따라 아이템의 수분 침투(water penetration)에 대한 저항성의 내구력을 향상시키는 것은 달성된 방수성 보호의 정도와 내구성을 손상시키지 않고 덜 비싼 아이템을 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 일례로 운동화의 경우에 본 방법을 따라 신발을 처리하는 것은 차단막(membranes)과 같은 물리적 보호벽(physical barriers)을 도입하는 복잡한 제조 기술(complex manufacturing techniques)이 필요없으며 더 저렴한 신발을 이용할 수 있음을 의미한다.

### 도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 수분 침투 전 굽힘의 회수를 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 일례로, 아이템은 풋웨어아이템(item of footwear) 또는 풋웨어아이템에 부착된 갑피(upper)로 구성된다. 그러므로 신발 완제품과 같은 풋웨어아이템 완제품은 처리될 것이다. 그렇지 않으면 신발의 예에서 처럼 부착된 갑피는 처리될 것이고, 풋웨어아이템을 형성하기 위한 밑창(sole)에 부착될 것이다. 풋웨어아이템(item of footwear) 또는 부착된 갑피(upper)는 신발끈(laces)으로 더 구성될 것이다.
- [0017] 일례로 사용된 이온화(ionization) 또는 활성화(activation) 기술은 플라즈마 공정(plasma processing), 특히

플라즈마 증착(plasma deposition)이다.

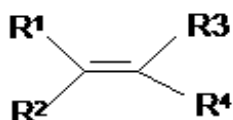
[0018] 그러므로 일례에 따르면 발명의 방법은 아이템의 표면에 형성된 보호막(protective layer)을 수용할 수 있을 만큼 충분한 시간 동안 기상상태(gaseous state)의 플라즈마에 아이템을 노출(exposing)시키는 것으로 구성된다.

[0019] “보호막(protective layer)”이라는 표현은 막(layer), 특히 액체(liquid)에 의한 손상으로부터 보호를 해 주며, 특히 발액체 (liquid repellent ; 발유, 발수) 고분자 막(polymeric layer)을 나타낸다. 아이템이 보호받아야 하는 액체의 근원은 잘못하여 쏟은 다른 기름이나 액체 뿐만 아니라 특히 빗물과 같은 수분 등의 환경적 요인의 액체(envIRONMENTAL liquid)를 포함한다.

[0020] 어떤 단량체 화합물(monomeric compound) 또는 아이템의 표면에 발수성 고분자 코팅막(water-repellent polymeric coating layer)을 형성하기 위해 플라즈마 중합(plasma polymerization)을 거친 기체가 적절하게 사용될 것이다. 사용될 적절한 단량체는 플라즈마 중합(plasma polymerization)에 의해 기질(substrate)에 발수성 고분자 코팅을 생산하는 것을 가능하게 하는 기술적으로 알려진 것들을 포함한다. 예로, 반응성 작용기(reactive functional group)를 가진 탄소를 포함한 화합물(carbonaceous), 특히 대체로 과불화 화합물(perfluoro compounds)이 지배적인  $-CF_3$  (WO 97/38801 참조), 과불소첨가 알켄기(perfluorinated alkene) (Wang, Chem Mater 1996, 2212-2214), 할로젠 원소나 적어도 10개의 탄소원자로 이루어진 과할로겐화 유기 화합물(perhalogenated organic compound)이 임의로 포함된 수소가 들어있는 비포화 화합물(unsaturated compounds) (WO 99/58117 참조), 두 개의 이중결합(double bonds)으로 구성된 유기화합물 (WO 99/64662), 탄소 이외의 원자(heteroatom) 사이에 임의로 끼워진 적어도 5개의 탄소 원자로 이루어진 임의 치환 alky 사슬을 가진 포화 유기화합물 (WO 00/05000), 임의로 치환된 알킨기(alkyne) (WO 00/20130), 알켄기(alkene)로 치환된 폴리에테르(polyether) (US 6,842,531B) 및 적어도 한 개의 탄소 이외의 원자를 포함하는 거대주기분자(macrocycles)를 발수성 고분자 코팅이 포함된다. 모든 내용들은 참고사항으로 여기에 포함되어 있다.

[0021] 신발과 같은 아이템은 화학식(1)인 화합물로 구성된 플라즈마에 아이템을 노출시켜 형성한 고분자 코팅(polymeric coating)을 갖춘 것이 바람직하다. 화학식(1)의 화합물은 충분한 시간 동안 아이템의 표면에 보호 고분자막(protective polymeric layer)을 형성하도록 한다.

### 화학식 1



[0022]

[0023] R1, R2 및 R3는 수소, 알킬(alkyl), 할로알킬(haloalkyl), 또는 할로젠 원자(halo)에 의해 임의로 치환된 아릴(aryl)에서 각각 독립적으로 선택된다; R4는 R5가 알킬 또는 할로알킬이고 X는 결합부위(bond)인 X-R5 인 그룹이다; n이 1 내지 10의 정수이고 Y가 결합부위이거나 설포아마이드기(sulphonamide)인 화학식  $-C(O)O-$ ,  $-C(O)O(CH_2)_nY-$  그룹이다. 또는 R6는 할로젠 원자에 의해 임의로 치환된 아릴기, p는 0 또는 1, q는 0 또는 1, 및 q는 1일 때 0 이외의 다른 정수 t는 0 또는 1 내지 10의 정수 0인  $-(O)_pR_6(O)_q(CH_2)_t-$  그룹이다.

[0024] R1, R2, R3 및 R5에 적절한 할로알킬 그룹은 불화알킬(fluoroalkyl) 그룹이다. 알킬 사슬은 곧거나(straight) 가지가 있는 형태(branched)일 것이며, 주기의 일부분(cyclic moieties)에 포함된다.

[0025] R<sup>5</sup>에서 알킬 사슬은 2개 이상의 탄소 원자로 적절하게 구성된다. 2~20개의 탄소원자가 적절하며 6 내지 12개의 탄소 원자가 바람직하다.

[0026] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>에서 알킬 사슬은 일반적으로 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 것을 선호한다.

[0027] R<sup>5</sup>는 할로알킬인 것이 바람직하며, 과할로알킬(perhaloalkyl) 그룹, 특히 화학식이  $C_mF_{2m+1}$ 인 과불화알킬(perfluoroalkyl) 그룹인 것이 더 바람직하다. m은 1 이상의 정수이고 1~20이 적절하며, 4, 6 또는 8과 같은 4~12의 숫자가 바람직하다.

[0028] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>에서 적절한 알킬(alkyl) 그룹은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다.

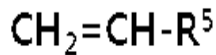
[0029] 일례로  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  중 적어도 하나는 수소이다. 특정한 일례로  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 는 모두 수소이다. 그러나 더 구체적인 예는  $R^3$ 는 메틸(methyl) 또는 프로필(propyl) 같은 알킬 그룹이다.

[0030] X가  $-C(O)O-$ ,  $-C(O)O(CH_2)_nY-$  그룹일 때, n은 적절한 스페이서 그룹(spacer groupe)을 제공하는 정수이다. 특히, n은 1 내지 5이며, 대략 2가 바람직하다.

[0031] Y에서 적절한 설폰아마이드(sulphonamide) 그룹은 화학식  $N(R^7)SO_2^-$ 의 종류를 포함하며,  $R^7$ 은 수소 또는  $C_{1-4}$ 알킬, 특히 메틸 또는 에틸(ethyl)과 같은 알킬이다.

[0032] 일례로 화학식 (1)의 화합물은 화학식(2)의 화합물이다.

## 화학식 2



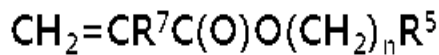
[0033]

[0034]  $R^5$ 는 화학식 (1)에 관하여 앞서 정의한 것과 같다.

[0035] 화학식 (2)인 화합물에서 화학식(1)의 X는 결합부위(bond)이다.

[0036] 그러나 선호된 일례로 화학식(1)의 화합물은 화학식 (3)인 아크릴레이트(acrylate)이다.

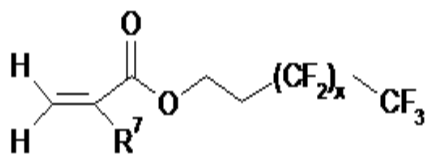
## 화학식 3



[0037]

[0038] n과  $R^5$ 는 화학식 (1)에 관하여 앞서 정의한 것과 같고,  $R^7$ 은 수소,  $C_{1-10}$ 알킬 또는  $C_{1-10}$ 할로알킬(haloalky)이다. 특히  $R^7$ 은 수소 또는 메틸과 같은  $C_{1-6}$ 알킬이다. 화학식(3)의 화합물의 특정한 예는 화학식(4)의 화합물이다.

## 화학식 4



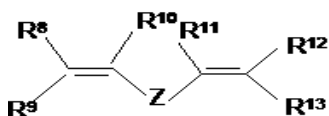
[0039]

[0040]  $R^7$ 은 앞에서 정의한 것과 같고, 특히 수소이다. x는 일례로 4 내지 9인 1내지 9인 정수이며, 7이 바람직하다. 그런 경우에는 화학식 (4)의 화합물은 1H,1H,2H,2H-헵타데카플루오르데실아크릴레이트(1H,1H,2H,2H-heptafluorodecylacrylate)이다.

[0041] 그렇지 않으면, 고분자 코팅(polymeric coating)은 하나 또는 그 이상의 유기 단량체 화합물(organic monomeric compounds)로 구성된 플라즈마에 아이템을 노출시켜 형성될 것이며, 적어도 하나는 표면에 형성한 고 분자막을 수용하기 위해 충분한 시간 동안 두개의 탄소-탄소 이중결합(double bonds)으로 구성된다.

[0042] 하나 이상의 이중결합을 포함하는 화합물이 화학식(5)의 화합물로 적절하게 구성된다.

### 화학식 5



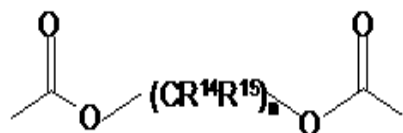
[0043]

[0044]  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  및  $R^{13}$ 은 모두 각각 수소, 할로젠 원자(halo), 알킬(alkyl), 할로알킬(haloalkyl) 또는 할로젠 원자에 의해 임의로 치환된 아릴(aryl) 중에서 선택되며, z는 가교그룹(bridging group)이다.

[0045] 화학식(5)의 화합물에 사용되는 적절한 가교그룹 z의 예는 고분자 기술로 잘 알려져 있다. 특히 그것들은 산소 원자들 사이에 임의로 치환된 알킬(alkyl) 그룹을 포함한다. 가교그룹 z에 적절한 임의의 치환기(substituent)는 과할로알킬(perhaloalkyl) 그룹, 특히 과불화알킬(perfluoroalkyl) 그룹을 포함한다.

[0046] 특히 선호되는 예로, 가교그룹(bridging group) z는 하나 이상의 아실록시(acyloxy) 또는 에스테르(ester) 그룹을 포함한다. 특히 화학식 z인 가교그룹은 부분화학식(sub-formula) (6)의 그룹이다.

### 화학식 6



[0047]

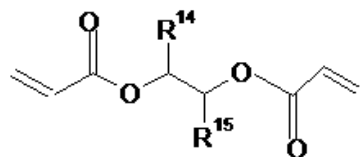
[0048] n은 1 내지 10인 정수이고, 1 내지 3이 적절하다.  $R^{14}$ 와  $R^{15}$ 는 각각 수소, 알킬(alkyl) 또는 할로알킬(haloalkyl)에서 선택된다.

[0049]  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  및  $R^{13}$ 은 불화알킬(fluoroalkyl)와 같은 할로알킬 또는 수소이다.

[0050] 화학식 (5)의 화합물은 적어도 하나의 할로알킬 그룹을 포함하는 것이 적절하며, 과할로알킬(perhaloalkyl) 그룹이 바람직하다.

[0051] 화학식 (5)의 화합물의 특정한 예는 다음을 포함한다

### 화학식 7

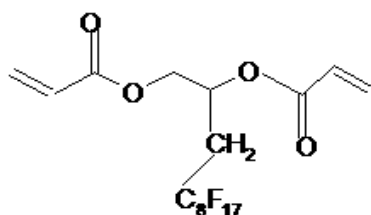


[0052]

[0053]  $R^{14}$  또는  $R^{15}$  중 적어도 하나는 수소가 아니라면  $R^{14}$  및  $R^{15}$ 는 위에서 정의된 바와 같다.



화학식 8



[0054]

[0055]

추가 양상으로는, 고분자 코팅(polymeric coating)은 포화된 단량체 유기 화합물(saturated organic compound)로 구성된 플라즈마에 아이템을 노출시키는 것에 의하여 형성된다. 표면에 형성한 고분자막(polymer layer)을 수용하기 위한 충분한 시간동안 탄소 이외의 원자(heteroatom) 사이 임의의 자리에 끼워진 적어도 5개의 탄소원자가 임의로 치환된 알킬(alkyl) 사슬로 구성된 상기 화합물.

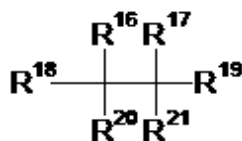
[0056]

여기에서 사용된 “포화된(saturated)”이라는 용어는 단량체가 방향족(aromatic)의 고리부분이 아닌 두 개의 탄소 원자 사이에 다중결합(multiple bond) 즉, 이중결합 또는 삼중결합을 포함하지 않는다는 것을 의미한다. “탄소 이외의 다른 원자(heteroatom)”이라는 용어는 산소, 황, 규소 또는 질소 원자를 포함한다. 알킬(alkyl) 사슬에 질소 원자가 끼워져 있을 때, 2차(secondary) 또는 3차(tertiary) 아민(amine)을 형성하기 위해서 치환된 것이다. 유사하게 규소는 두 개의 알콕시(alkoxy) 그룹과 같이 적당히 치환될 것이다.

[0057]

특히 적절한 단량체 유기 화합물은 화학식 (9)인 것들이다.

화학식 9



[0058]

[0059]

$R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ , 및  $R^{20}$ 은 각각 수소, 할로젠, 알킬(alkyl), 할로알킬(haloalkyl) 또는 할로젠 원자에 의해 임의로 치환된 아릴(aryl)이다; 및  $R^{21}$ 은  $R^{22}$ 가 알킬 또는 할로알킬 그룹이고 X가 결합부위인  $X-R^{22}$  그룹이다; x가 1 내지 10인 정수이고 Y가 결합부위 또는 설포아마이드(sulphonamide)인 화학식  $-C(O)O(CH_2)_xY$ -인 그룹; 또는  $R^{23}$ 이 할로젠 원자에 의해서 임의로 치환된 아릴, p가 0 또는 1, s가 0 또는 1 이고 s가 1일 때, t가 0 이외의 다른 수라는 것으로 규정된 t가 0 또는 1 내지 10의 정수인  $-(O)_pR^{23}(O)_s(CH_2)_t$ -인 그룹.

[0060]

$R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$  및  $R^{20}$ 에 적절한 할로알킬(haloalkyl)는 불화알킬(fluoroalkyl) 그룹이다. 그 알킬 사슬은 곧거나 가지가 있는 모양일 것이며, 주기의 일부분(cyclic moieties)에 포함되고, 일례로 1 내지 6개의 탄소 원자를 가질 것이다.

[0061]

$R^{22}$ 에서, 알킬 사슬은 1개 이상의 탄소 원자로 구성되는 것이 적절하고 1 내지 20개의 탄소 원자가 적절하며, 6 내지 12개의 탄소원자가 바람직하다.

[0062]

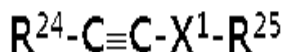
$R^{22}$ 가 할로알킬(haloalkyl)인 것이 바람직하고, 화학식  $C_zF_{2z+1}$ 인 과할로알킬(perhaloalkyl) 그룹, 특히 과불화알킬(perfluoroalkyl) 그룹이 더 바람직하며, x는 1 이상의 정수, 1 내지 20이 적절하고 8 또는 10과 같은 6 내지 12가 바람직하다.

[0063]

X가  $-C(O)O(CH_2)_yY$ -인 그룹일 때, y는 적절한 스페이서 그룹(spacer group)을 제공하는 정수이다. 특히 y는 1 내지 5이며, 대략 2가 바람직하다.

- [0064] Y에서 적절한 설펜아마이드(sulphonamide) 그룹은 화학식  $-N(R^{23})SO_2-$ 인 것들을 포함하며,  $R^{23}$ 은  $C_{1-4}$ 알킬, 특히 메틸(methyl) 또는 에틸(ethyle)인 수소, 알킬 또는 할로알킬이다.
- [0065] 발명의 방법에서 사용된 단량체 화합물(monomeric compounds)은 할로젠 원자에 의해 임의로 치환된  $C_{6-25}$ 알칸, 특히 과불화알칸(perfluoroalkane)과 같은 과할로알칸(perhaloalkane)으로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0066] 또한, 아이템은 표면에 형성한 고분자막(polymeric layer)을 수용하기 위해 충분한 시간 동안 임의로 치환된 알킨(alkyne)으로 구성된 플라즈마에 노출된다.
- [0067] 발명의 방법에 쓰인 알킨 화합물은 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합(triple bonds)을 포함한 탄소 원자의 사슬로 구성되어 있는 것이 적절하다. 그 사슬은 탄소 이외의 원자 사이에 임의로 끼어질 것이며, 고리와 다른 작용기(functional group)을 포함한 치환기(substituents)를 옮길 것이다. 곧거나(straight) 가지가 있는 형태(branched)인 적절한 사슬은 2 내지 50개의 탄소 원자를 갖으며, 6 내지 18개의 탄소 원자가 더 적절하다. 그것들은 출발 물질(starting material)로써 사용된 단량체에 존재하고, 플라즈마가 인가된 단량체에서도 만들어지며, 그 예로 개환 중합(ring opening)을 들 수 있다.
- [0068] 특히 적절한 단량체 유기 화합물(monomeric organic compound)은 화학식(10)인 것들이다.

### 화학식 10



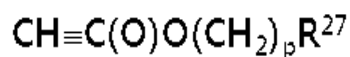
- [0069]
- [0070]  $R^{24}$ 는 수소, 알킬기(alkyl), 시클로알킬(cycloalkyl), 할로알킬(haloalkyl) 또는 할로젠 원자에 의해 임의로 치환된 아릴(aryl)이다;  $X^1$ 은 결합부위(bond) 또는 가교그룹(bridging group)이다; 및  $R^{25}$ 는 알킬, 시클로알킬 또는 할로젠 원자에 의해 임의로 치환된 아릴 그룹이다. 적절한 가교그룹  $X^1$ 은 화학식  $-C(CH_2)_s-$ ,  $-CO_2(CH_2)_p-$ ,  $-(CH_2)_p(O)(CH_2)_q-$ ,  $-(CH_2)_pN(R^{26})CH_2)_q-$ ,  $-(CH_2)_pN(R)SO_2-$ 를 포함한다. s가 0 또는 1 내지 20의 정수, p와 q는 각각 1 내지 20의 정수에서 선택된다; 및  $R^{26}$ 은 수소, 알킬, 시클로알킬 또는 아릴이다.  $R^{26}$ 에서 특정한 알킬 그룹은  $C_{1-6}$ 알킬, 특히 메틸(methyl) 또는 에틸(ethyl)을 포함한다.  $R^{24}$ 가 알킬 또는 할로알킬일 때, 일반적으로 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 것이 선호된다.  $R^{24}$ 에서 적절한 할로알킬 그룹은 불화알킬(fluoroalkyl) 그룹을 포함한다. 그 알킬 사슬은 곧거나(straight) 가지가 있는 형태(branched)일 것이며, 주기의 일부분(cyclic moieties)에 포함된다. 그러나  $R^{24}$ 는 수소인 것이 바람직하다.  $R^{25}$ 는 할로알킬이 바람직하며, 과할로알킬(perhaloalkyl) 그룹, 특히 화학식  $C_rF_{2r+1}$ 인 과불화알킬(perfluoroalkyl) 그룹이다. r은 1 이상의 정수이고, 1 내지 20이 적절하며, 8 또는 10과 같은 6 내지 12의 정수가 바람직하다.
- [0071] 선호되는 예로, 화학식 (10)의 화합물은 화학식 (11)의 화합물이다.

### 화학식 11



- [0072]
- [0073] s는 앞서 정의한 바와 같으며,  $R^{27}$ 은 할로알킬(haloalkyl), 특히  $C_6F_{13}$ 처럼  $C_{6-12}$  과불화 그룹과 같은 과할로알킬(per haloalkyl)이다.
- [0074] 선호되는 다른 예로, 화학식 (10)의 화합물은 화학식 (12)의 화합물이다.

## 화학식 12

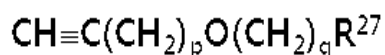


[0075]

[0076] p는 1 내지 20의 정수이며, R<sup>27</sup>은 화학식 (11)에 관하여 앞서 정의한 것과 같으며, 특히 C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>이다. 이 경우에, p는 1 내지 6인 정수가 적절하고, 대략 2가 더 적절하다.

[0077] 화학식 (1)은 화합물의 다른 예는 화학식 (13)의 화합물이다.

## 화학식 13



[0078]

[0079] p는 앞서 정의한 바와 같지만, 특히 1이고, q는 앞서 정의한 바와 같지만, 특히 1이며, R<sup>27</sup>은 화학식(11)에 관하여 앞서 정의한 바와 같지만 특히 C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> 그룹이다; 또는

[0080] 화학식 (14)의 화합물

## 화학식 14

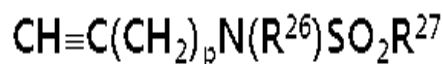


[0081]

[0082] p는 앞서 정의한 바와 같지만, 특히 1이며, q는 앞서 정의한 바와 같지만 특히 1이다. R<sup>26</sup>은 특히 수소로 앞서 정의한 바와 같고, R<sup>27</sup>은 화학식 (11)에 관하여 앞서 정의한 바와 같고, 특히 C<sub>7</sub>F<sub>15</sub> 그룹이다; 또는

[0083] 화학식 (15)의 화합물

## 화학식 15

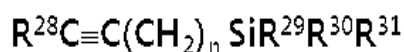


[0084]

[0085] p는 앞서 정의한 바와 같지만, 특히 1이고, R<sup>26</sup>은 앞서 정의한 것과 같이 특히 수소로 앞서 정의한 바와 같으며, R<sup>27</sup>은 화학식 (11)에 관하여 앞서 정의한 바와 같고, 특히 C<sub>9</sub>F<sub>17</sub> 그룹이다.

[0086] 다른 예로, 그 과정(process)에서 쓰인 알킨 단량체(alkyne monomer)는 화학식 (16)의 화합물이다.

## 화학식 16



[0087]

- [0088]  $R^{28}$ 은 수소, 알킬(alkyl), 시클로알킬(cycloalkyl), 할로알킬(haloalkyl) 또는 할로겐 원자에 의해 임의로 치환된 아릴(aryl)이며,  $R^{29}$ ,  $R^{30}$  및  $R^{31}$ 은 각각 알킬 또는 알콕시(alkoxy)로부터 선택된 것으로, 특히  $C_{1-6}$  알킬 또는 알콕시이다.
- [0089] 선호되는 그룹  $R^{28}$ 은 수소 또는 알킬로, 특히  $C_{1-6}$  알킬이다.
- [0090] 선호되는 그룹  $R^{29}$ ,  $R^{30}$  및  $R^{31}$ 은 특히 에톡시(ethoxy)인  $C_{1-6}$  알콕시이다.
- [0091] 플라즈마 중합(plasma polymerization)이 효과적인 방식으로 일어나는 정확한 조건은 고분자 고유의 성질(the nature of the polymer), 처리되고 있는 아이템 등과 같은 요인에 따라서 달라질 것이며, 기술적으로 알려진 통상적인 방법을 이용하여 결정될 것이다.
- [0092] 발명의 방법에서 사용하는 적절한 플라즈마는 무선주파수(radio frequency, RF), 마이크로파(microwave) 또는 직류(direct current, DC)에 의해 발생하는 것과 같은 비평형(non-equilibrium) 플라즈마를 포함한다. 그것들은 기술적으로 알려진 것과 같이 대기압 또는 대기압보다 낮은 압력에서 작동된다. 그러나 특히 무선주파수에 의해서 발생된다.
- [0093] 장치의 다양한 형태(forms)는 기체 플라즈마를 발생시키기 위해 사용될 것이다. 일반적으로 이것들은 용기(containers) 또는 플라즈마가 발생될 것인 플라즈마 챔버(plasma chambers)로 구성된다. 그런 장비의 특정한 예는 W02005/089961 및 W002/28548에서 일례로 설명되고 있지만, 다른 많은 종래의 플라즈마 발생 장치가 사용 가능하다.
- [0094] 일반적으로 방법에서, 처리되는 기질(substrate)은 타겟(target)이 되는 고분자 기질을 발생할 수 있는 하나 이상의 단량체(monomer)와 함께 플라즈마 챔버에 놓여지며, 본질적인 기상(gaseous state)일 때, 챔버 안에서 글로우 방전(glow discharge)이 일어나며, 가급적이면 진동을 하는 적절한 전압이 인가된다.
- [0095] 여기서 사용된 것처럼, “본질적인 기상일 때”라는 표현은 에어로졸(aerosol) 뿐만 아니라 단일 또는 혼합된, 기체 또는 증기를 선호한다.
- [0096] 플라즈마 챔버 내에 존재하는 기체는 단독 단량체 화합물의 증기로 구성될 것이지만, 수송기체(carrier gas), 특히 헬륨(helium) 또는 아르곤(argon)과 같은 비활성 기체(inert gas)와 결합할 것이다. 특히 수송이 요구될 때, 헬륨은 단량체의 파편을 최소화할 수 있기 때문에 선호되는 수송기체이다.
- [0097] 혼합체(mixture)로써 사용될 때, 수송기체에 대한 단량체 증기의 상대적인 양은 기술적으로 종래의 방법에 부합되도록 적절하게 결정된다. 첨가되는 단량체의 양은 사용된 특정한 단량체의 고유한 성질, 기질의 고유한 성질 및 플라즈마 챔버의 크기 등의 어느 정도에 의해 좌우된다. 일반적으로 종래의 챔버의 경우, 단량체는 50~1000mg/minute의 양으로 전달되며, 일례로 10~150mg/minute의 속도이다. 그러나 그 속도는 선택된 원자로(reactor)의 크기 및 한번에 진행되도록 요구되는 기질의 수에 의해 매우 좌우되는 것이 인식될 것이다; 이것은 결국 요구되는 연간 효율(annual through-put) 및 자금(capital out-lay) 같은 고려사항에 의해 좌우된다.
- [0098] 헬륨(helium)과 같은 수송기체(carrier gas)는 일정한 속도, 5~90scm(분당 입방 센티미터 표준상태, standard cubic centimeter per minute)와 같은 속도로 적절하게 투입되며, 일례로 15~30scm이다. 어느 예에서 수송가스에 대한 단량체(monomer)의 비율은 10:0 내지 1:100의 범위와 같은 예로 100:0 내지 1:100의 범위에 있으며, 특히 대략 1:0 내지 1:10이다. 선택된 정확한 비율은 공정에 의해 요구되는 공급 비율(flow rate)이 달성되는 것을 보장하기 위해서일 것이다.
- [0099] 어느 경우들에서, 사전 연속 파워 플라즈마(preliminary continuous power plasma)는 챔버 안에서 일례로 15초 내지 10분 동안 발생할 것이다. 이것은 단량체(monomer) 그 자체가 표면에 쉽게 붙을 수 있도록 하는 표면 전처리(surface pre-treatment) 또는 활성화(activation) 단계로써 작용하며, 중합이 일어나도록 표면에서 증착이 “성장한다(grow).” 전처리 단계는 단량체가 챔버 안으로 들어가기 전에 비활성 기체(inert gas)만 존재할 때 진행된다.
- [0100] 그러면 적어도 단량체가 존재할 때, 중합이 진행될 수 있도록 플라즈마는 펄스 플라즈마(pulsed plasma)로 적절하게 전환된다.
- [0101] 모든 경우에 있어서, 글로우 방전(glow discharge)은 일례로 13.5MHZ와 같은 고주파 전압(high frequency

voltage)이 인가되는 것에 의해 일어나는 것이 적절하다. 이것은 챔버의 내부 또는 외부에 있는 일반적으로 크고 작은 챔버에 각각 사용되는 전극에 인가된다.

- [0102] 기체, 증기(vapour) 또는 기체 혼합물(gas mixture)은 적어도 1sccm의 속도로 공급되는 것이 적절하며, 1 내지 100sccm의 범위가 바람직하다.
- [0103] 단량체 증기(monomer vapour)의 경우에서, 연속(continuous) 또는 펄스 전압(pulsed voltage)이 인가되는 동안, 이것은 80~1000mg/minute의 속도로 공급되는 것이 적절하다. 그러나 정의된 공정 시간(process time)에 대하여 달라지고, 단량체 고유의 성질과 요구되는 기술적 효과에 의해 달라지는 정해진 총 단량체 전달(fixed total monomer delivery)을 갖는 산업적인 규모의 사용에 더 적절할 것이다.
- [0104] 기체 또는 증기는 종래의 어느 방법을 이용한 플라즈마 챔버(plasma chamber) 안으로 공급될 것이다. 일례로, 그것들은 플라즈마 영역(plasma region)으로 당겨지거나 주입되거나 또는 뿜어질 것이다. 특히 플라즈마 챔버가 사용될 때 배출 펌프(evacuating pump)의 사용으로 인하여 챔버 안에서 압력이 줄어드는 결과로써 기체 또는 증기는 챔버 안으로 당겨질 것이다. 그렇지 않으면, 그것들은 뿜어지거나, 분무되거나, 한방울씩 흐르거나, 정전기적으로 이온화되거나 또는 챔버 안으로 주입되거나 용기에 액체 또는 증기를 옮기기 위해 다른 알려진 수단에 의해 옮겨질 것이다.
- [0105] 중합은 화학식 (1)의 화합물의 증기를 이용하여 적절하게 이루어지며, 그 때 압력은 0.1 내지 400mtorr로 유지된다.
- [0106] 인가된 장(fields)는 파워가 5 내지 500W, 첨두전력 (peak power) 10~200W가 적절하며, 연속 또는 펄스(pulsed) 장으로써 인가된다. 펄스가 요구된다면, 그것들은 매우 낮은 평균 파워를 내는 시퀀스(sequence)에 인가될 수 있으며, 일례로 타임온 : 타임오프의 비율이 1:500 내지 1:1500의 범위에 있는 시퀀스. 특정한 일례로 그런 시퀀스는 파워가 약 30  $\mu$ s의 예로 20~50  $\mu$ s동안 켜지고, 특히 약 20000  $\mu$ s로 1000  $\mu$ s 내지 30000  $\mu$ s 동안 꺼진다. 대표적인 이 방법에서 얻어진 평균 파워는 0.01W이다.
- [0107] 신발의 한 일괄 공정(batch processing)에 요구되는 총 RF 파워는 30초 내지 90분간 인가되는 것이 적절하며, 1분 내지 10분이 바람직하다. 화학식 (1)의 화합물 고유의 성질, 배치안에서 강화될 아이템의 종류 및 개수에 따라 다르다.
- [0108] 사용된 플라즈마 챔버(chamber)가 텐트나 침낭 같은 아이템을 수용하기에 충분한 부피를 가지는 것이 적절하다.
- [0109] 특히 적절한 장치와 발명에 따라 아이템을 처리하는 방법은 W02005/089961에 설명되어 있으며, 참고사항에 포함된 내용이다.
- [0110] 특히, 이 타입의 고용량 챔버를 사용 할 때, 플라즈마는 펄스 장으로써의 전압으로 만들어지며, 평균 전력은 0.001 내지 100W/m<sup>3</sup>와 같은 0.001 내지 500W/m<sup>3</sup>이고, 0.005 내지 0.5W/m<sup>3</sup>가 적절하다.
- [0111] 이 조건들은 특히 대형 챔버에서 우수하게 균일한 코팅을 하기에 적절하다. 일례로 플라즈마 영역(plasma zone)이 0.5m<sup>3</sup> 내지 10m<sup>3</sup>과 같이 0.1m<sup>3</sup> 이상의, 500cm<sup>3</sup>보다 매우 큰 부피를 가질 때의 챔버로 대략 1m<sup>3</sup>가 적절하다. 이런 방법으로 형성된 막은 좋은 기계적 강도를 갖는다.
- [0112] 챔버의 규모는 처리되는 특정한 아이템을 수용하기 위해 선택될 수 있다. 일례로 일반적으로 원통형의 챔버는 넓은 응용범위에 적절할 것이지만, 필요하다면 길게 늘어진 모양의 챔버 또는 직사각형 챔버, 정방형 또는 다른 적당한 형태의 챔버가 구성된다.
- [0113] 챔버는 배치 프로세스(batch process)를 수용할 수 있는 밀폐 가능 용기이거나 혹은 반연속 프로세스(semi-continuous process)에서 활용할 수 있도록 아이템의 주입구 및 배출구로 구성될 것이다. 특히 후자의 경우에, 챔버 안에서 플라즈마 방전을 생성하기 위해 필요한 압력조건(pressure conditions)은 “휘슬링 릭(whistling leak)”을 가진 종래의 장치의 예와 같이 대용량 펌프를 사용하여 유지된다. 그러나 또한 “휘슬링 릭”의 필요성에 대해 부정하는 대기압 또는 대기압에 가까운 압력에서 풋웨어아이템(item of footwear)을 가공할 수 있을 것이다.
- [0114] 인가된 장은 20 내지 500W의 파워가 적절하며 펄스 장(pulsed field)으로 인가된 약 100W의 첨두전력(peak power)이 적절하다. 펄스는 매우 낮은 평균 파워를 산출하는 시퀀스(sequence)에 인가된다. 일례로 타임온(time on) : 타임오프(time off)의 비율이 1:3 내지 1:1500인 범위에 있는 시퀀스. 이용된 단량체 기체(monomer gas) 고유의 성질에 의존한다. 비록 중합되기 어려운 단량체에서 타임온 : 타임오프의 범위는 1:3 내지 1:5와 같은

일례로 이보다 낮을 것이며, 많은 중합은 타임은 : 타임오프의 범위가 1:500 내지 1:1500인 범위에서 일어날 것이다. 특히 그런 시퀀스의 예는 파워가 약  $30\mu\text{s}$ 와 같은 일례로  $20\sim 50\mu\text{s}$ 의 범위에서 온,  $1000\mu\text{s}$  내지  $30000\mu\text{s}$ 의 범위, 특히  $20000\mu\text{s}$ 인 범위에서 오프되는 시퀀스이다. 이 방법으로 얻어진 대표적인 평균 파워는  $0.01\text{W}$ 이다.

[0115] 장(field)은 30초 내지 90분 인가되는 것이 적절하고, 5 내지 60분이 바람직하며, 단량체(monomer)와 기질(substrate) 고유의 성질과 요구되는 타겟 코팅(target coating) 고유의 성질에 의해 결정된다.

[0116] 상기 설명된 방법에 부합되게 처리되고 새로운 아이템은 추가 양상을 형성한다.

[0117] 그러므로 특히, 본 발명은 상기 설명된 방법에 따라서 처리된 신발을 포함한다. 처리는 상기의 개요에 따르는 것이 바람직하다.

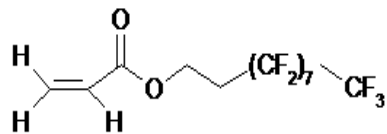
[0118] 본 발명은 일례의 방법에 의해 특히 설명될 것이다.

### 실시예 1

[0119] 네 켈레의 골프화를  $\sim 300$ 리터의 공정 부피를 가진 플라즈마 챔버에 배치되었다. 챔버는 유량계(mass flow controller) 및/또는 수량계(liquid mass flow meter)를 통하여 요구되는 기체 및/또는 증기의 공급구에 연결되었고, 적절히 주입기 또는 단량체 저장소(monomer reservoir)를 쉰다.

[0120]  $80\text{mtorr}$ 의 압력이 될때까지  $20\text{sccm}$ 으로 챔버에 헬륨을 수용하기 전에 챔버는 기본 압력  $3\sim 10\text{mtorr}$  사이로 배기된다. 그리고 나서 연속 파워 플라즈마(continuous power plasma)는  $300\text{W}$ 에서  $13.56\text{MHz}$  RF를 사용하여 5분간 발생되었다.

[0121] 이 구간 후에 화학식이



[0122]

[0123] 인 1H,1H,2H,2H-헵타데카플루오르데실아크릴레이트 (1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecylacrylate, CAS # 27905-45-9)는 분당 120 밀리그램의 속도로 챔버안으로 주입되었으며, 플라즈마는 40분간 온타임이 30 마이크로초(micro seconds), 오프타임이 20 마이크로초이고 첨두전력(peak power)이  $100\text{W}$ 인 펄스 플라즈마(pulsed plasma)로 바뀌었다. 20분이 지났을 때, 플라즈마 파워는 공정 기체(processing gas) 또는 증기와 함께 꺼지며, 챔버는 기본 압력으로 배기되었다. 그리고 나서 챔버는 대기압으로 배기되었고, 신발을 제거했다.

[0124] 이것들은 표준 테스트 방법에 따라 인장굽힘(extended flexing, 20mm 담금 깊이에서 50000회 구부림) 후에 수분 침투에 대한 저항력의 내구성에 대한 테스트를 받았다. 그 결과는 처리하지 않은 같은 종류의 신발과 비교되었다.

[0125] 대부분의 경우에서, 수분 침투가 일어나기 전에 굽힘의 회수는 도 1에서 보여지는 결과에서 알 수 있듯이 처리된 신발이 처리되지 않은 신발보다 상당히 높았다. 이 도에서 A축은 차단막(membrane), 봉합된 솔기(seam sealed), 상기 방법에 따라 처리한 방수가죽(waterproof leather) 신발(음영처리 되지 않은 부분)에 대해 얻어진 결과와 처리하지 않은 신발(음영처리 된 부분)을 비교하였음을 보여준다. B, C 및 D 축은 봉합된 솔기, 차단막이 없는 방수 가죽 신발(B), 방수가죽 신발만 있는 것(즉, 차단막이나 봉합된 솔기가 없는 것)(C) 및 비방수(non waterproof) 가죽 신발(D)에 대해 얻어진 결과를 보여주며, 처리하지 않은 대조군(untreated counterpart)에 해당된다. 모든 경우에서 차단막이 있는 것을 포함해서 처리되지 않은 모든 신발이 수분 침투에 대한 저항성이 납득하기 힘든 내구성을 보여주는 반면에, 처리된 신발의 수분 침투에 대한 내구성은 산업 표준 요구사항(industry standard requirements)을 넘어서었다.

도면

도면1

