200912085

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97127176

※ 申請日期：97.7.17　　※IPC 分類：

C06M 10/00 (2006.01)
C06M 10/02 (2006.01)
C06M 13/03 (2006.01)
C06M 15/227 (2006.01)
C06M 15/263 (2006.01)
C06M 23/00 (2006.01)
C06M 14/18
A43B 5700 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

新穎產品及方法

NOVEL PRODUCTS AND METHOD

二、申 請 人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

英商P2I有限公司

P2I LTD

代表人：(中文/英文)

史帝芬　柯森

COULSON, STEPHEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國OX14 4SA牛津郡亞賓頓街米爾頓公園中央區127號第14區

UNIT 14, CENTRAL 127, MILTON PARK, ABINGDON,

OXFORDSHIRE, OX14 4SA, UNITED KINGDOM

國　籍：(中文/英文)

英國　U.K.

三、發明人：(共 1 人)

姓　名：(中文/英文)

史帝芬　柯森

COULSON, STEPHEN

國　籍：(中文/英文)

英國　U.K.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 英國；2007年07月17日；0713830.8

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於呈鞋類物品形式的新穎產品，具體而言係關於運動鞋或訓練鞋，其經處理以降低其對液體之整體滲透性同時保留對蒸氣之滲透性，由此使在使用中由穿戴者腳所產生的汗液藉由蒸發傳送至鞋外部，從而減少穿戴者之生理負擔並為穿戴者增強鞋的舒適感。本發明亦提供用來生產此等鞋類物品之方法。

【先前技術】

對於動態運動用鞋(例如運動鞋或訓練鞋)之製造商而言，特別挑戰係要平衡以下競爭性需求：賦予鞋外表面防濕性以防止水或其他液體自外部進入鞋中並增加鞋之整體重量，同時保持透蒸氣性以使穿戴者腳與鞋內側之間所積累的汗液可藉由蒸發穿過鞋之織物來減至最少。在使用中，由於緊挨腳積累過多熱量及汗液且伴隨著發出難聞氣味之風險，因此此等鞋類物品穿戴時變得不舒適、甚至令人不愉快。

迄今為止，運動鞋製造商已嘗試藉由各種方法來解決該等問題。通常，舉例而言，此等鞋之上部部分係用容許較高程度氣體滲透性(流動)及濕蒸氣傳送之透氣性合成織物來製造，且在構造之前將耐用拒水塗層施加至織物上以賦予其抗液體性。然而，儘管此可提供初始保護，但其耐用性不足以適應長時間使用。此外，此一技術無益於'阻斷'水進入鞋的多個其他可能進入點。

已研究的防止水進入此等鞋之替代性方法包括藉由納入防止水穿透之薄膜或隔膜(例如Gore-tex™隔膜)內靴而賦予鞋'防水性'。然而，通常，用來達成較高程度防水性之薄膜或隔膜幾乎不能提供任何氣體滲透性。結果，主要在腳底與腳支撐基底或鞋墊(根據其構造及擱腳功能通常將其稱為中底內襯(in-sock)或鞋內底(insole))之介面處所產生汗液之有效蒸發受阻。儘管經由微小孔或藉由吸收、擴散及脫吸可傳送部分濕蒸氣，但腳與薄膜或隔膜之間之環境得不到實質性改變且因此該方法不能為穿戴者明顯改善舒適程度。

業內亦已關注鞋底的設計，試圖改良汗液透過鞋底的滲透性。業內已建議多種修改，人們提出其應容許汗液由鞋內部透過鞋底滲透至外部，但其將防止外部濕氣進入鞋內部，包含提供具有防水隔膜之多孔鞋底。在WO 2005/063069中，闡述防水、可透氣鞋底，其中至少鞋底上層提供有藉由電漿沈積處理獲得之防水塗層，該防水塗層係用作防止水進入之物理障壁。

儘管取得該等進展，但業內仍需要為鞋提供耐用、可透氣防液處理之改良方法鞋，其可提供充分防液保護，從而減少經由鞋之吸收且控制整體重量，同時確保由腳產生的汗液藉由蒸發透過及透出穿戴者短襪而迅速傳送至鞋外部，以增強穿戴者之舒適感。

電漿沈積技術已相當廣泛地用於將聚合物塗層沈積於一系列表面上，且具體而言沈積於織物表面上。該技術被認

為係乾淨、乾燥的技術，與習用濕化學方法相比其產生很少廢物。使用該方法，電漿係由經受電場之有機分子產生。當在基材存在下實施該方法時，電漿中化合物之基團聚合至基材上。習用聚合物合成易於產生含有與單體物質具有很強相似性之重複單元的結構，而使用電漿所產生之聚合物網絡可極為複雜。所得塗層之性能可視基材之性質以及所用單體之性質及其沈積條件而定。

儘管已知可使用電漿沈積處理技術來增強材料的拒水性能，但將整個鞋曝露於此製程中之缺點係整個表面皆被賦予防濕性且因此未保留可用作容納未蒸發汗液之庫的吸收區域。此可導致當穿戴時鞋內部令人不愉快地變潮。

本發明者已發現，藉由將吸濕之腳支撐鞋墊納入已藉由電漿聚合沈積製程進行處理而在表面上沈積防濕透氣性聚合物塗層之鞋類物品中，累積在腳底與穿戴者擱腳鞋墊之介面處的汗液可透過及透出穿戴者短襪自腳底被吸出且因此可透過鞋織物蒸發。對於穿戴者而言，此明顯增強鞋的舒適感。在組裝鞋其餘部分之後納入鞋墊亦賦予以下優點：容易實現鞋底與鞋上部部分之間之接合，便於密封鞋之接縫且有助於確保經處理物品具有拒水性。

【發明內容】

因此，根據第一態樣，本發明提供鞋類物品，其具有在其至少部分表面上提供藉由電漿處理製程獲得之防濕聚合物塗層，該物品在穿戴者擱腳內部區域上亦提供有吸濕之腳支撐鞋墊。

在另一態樣中，本發明提供製備第一態樣鞋類物品之方法，該方法包括藉由電漿處理製程處理該鞋類物品之至少部分表面或由其構造該物品之材料以使防濕聚合物塗層沈積於其上，且在穿戴者擱腳之經處理物品之內部區域上提供吸濕之腳支撐鞋內底。

本發明亦提供改良穿戴者鞋類物品之舒適感之方法，該方法包括使用根據上述方法製備之物品。

【實施方式】

如上所討論，儘管重要的是保護穿戴者不受鞋外部之威脅(即液體進入)，但更為重要是可將鞋內所累積之熱及汗液自穿戴者迅速地移走並排到鞋外。本發明提供平衡該等競爭需求之問題的有效解決方法。

本文所用術語"鞋類物品"係指所穿戴的任何鞋類物品期望可保護防止液體自外部進入，同時使介於穿戴者腳與鞋內部之間所累積的汗液藉由蒸發儘可能減少。

適宜地，該術語包含用於體育活動之鞋，例如跑鞋及訓練鞋。

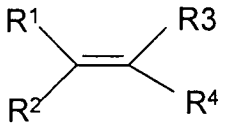
"吸濕之腳支撐鞋墊"係指在鞋之內部鞋底上且當穿戴該鞋類物品時，提供穿戴者腳擱置於其上的墊或床。該鞋墊提供緩衝表面，且吸收水，使其可吸收穿戴者腳產生的汗液。該鞋墊可由諸如聚合材料(例如聚酯或聚丙烯)或天然材料(例如皮革或纖維素)等業內習知之任何材料來製成，且使之成形適合鞋內部，並可進一步修飾以達最適合穿戴者的腳或行姿或跑姿。其亦可提供矯形益處。方便地，鞋

墊應可取出以便視需要能更換插入之鞋墊。可取出之插入鞋墊具有以下優點：當不使用時可使鞋墊吸收之任何濕氣更容易地自所取出鞋墊蒸發。然而，已知固定插入物可使用黏合劑適宜地黏合在適當位置或可根據習知方法縫合至鞋上部部分的邊緣，以形成穿戴者腳可插入之袋狀。

較佳地，該吸濕之腳支撐鞋墊不含防濕聚合物塗層。

適宜地，可使用經受電漿聚合以在鞋表面上形成拒水聚合物塗層之任何單體化合物或氣體。可使用之適宜單體包含彼等業內已知能夠藉由電漿聚合在基材上產生拒水聚合物塗層者，其包含(例如)具有反應性官能團之碳質化合物，尤其實質上以-CF_3為主之全氟化合物(參見WO 97/38801)、全氟烯烴(Wang等人，Chem Mater，1996，2212-2214)、含氫且視情況含鹵素原子之不飽和化合物或至少10個碳原子之全鹵代有機化合物(參見WO 98/58117)、包括兩個雙鍵之有機化合物(WO 99/64662)、具有至少5個碳原子的視情況經取代之烷基鏈且視情況插入雜原子之飽和有機化合物(WO 00/05000)、視情況經取代之炔烴(WO 00/20130)、經聚醚取代之烯烴(美國專利第6,482,531B號)及含有至少一個雜原子之大環(美國專利第6,329,024B號)，所有該等案件之內容皆以引用方式併入本文中。

較佳地，該鞋類物品提供有藉由將該物品曝露於包括式(I)化合物之電漿中充足時間段以容許在該物品表面上形成保護性聚合物層所形成之聚合物塗層



(I)

其中R^1、R^2及R^3獨立地選自氫、烷基、鹵代烷基或視情況經鹵素取代之芳基；且R^4係基團-X-R^5，其中R^5係烷基或鹵代烷基且X係一個鍵結；式-C(O)O-、-C(O)O$(CH_2)_n$Y-之基團，其中n係自1至10之整數且Y係一個鍵結或磺醯胺基團；或基團-$(O)_pR^6(O)_q(CH_2)_t$-，其中R^6係視情況經鹵素取代之芳基，p為0或1，q為0或1且t為0或自1至10之整數，前提條件係若q為1，則t不為0。

對於R^1、R^2、R^3及R^5而言，適宜的鹵代烷基係氟烷基。該等烷基鏈可為直鏈或具支鏈且可包含環狀部分。

對於R^5而言，該等烷基鏈適宜地包括2個或更多個碳原子、適宜地2-20個碳原子且較佳自6至12個碳原子。

對於R^1、R^2及R^3而言，烷基鏈通常較佳具有1至6個碳原子。

R^5較佳係鹵代烷基，且更佳係全鹵代烷基，尤其式C_mF_{2m+1}之全氟烷基，其中m係1或更大之整數，適宜地1-20，且較佳4-12(例如4、6或8)。

對於R^1、R^2及R^3而言，適宜的烷基具有1至6個碳原子。

在一個實施例中，R^1、R^2及R^3中至少一個係氫。在特定實施例中，R^1、R^2、R^3皆為氫。然而，在另一實施例中R^3係烷基，例如甲基或丙基。

當X為基團-C(O)O- -C(O)O$(CH_2)_n$Y-時，n為提供適宜間隔基團之整數。具體而言，n為1至5，較佳約2。

對於Y而言，適宜的磺醯胺基團包含彼等具有式$-N(R^7)SO_2^-$者，其中R^7係氫或烷基，例如C_{1-4}烷基、具體而言甲基或乙基。

在一個實施例中，式(I)化合物係式(II)化合物

$$CH_2=CH-R^5 \qquad (II)$$

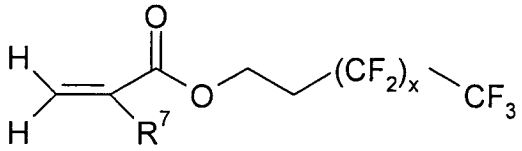
其中R^5如上文針對式(I)所定義。

在式(II)化合物中，式(I)中之X係一個鍵結。

然而，在較佳實施例中，式(I)化合物係式(III)之丙烯酸酯

$$CH_2=CR^7C(O)O(CH_2)_nR^5 \qquad (III)$$

其中n及R^5如上文針對式(I)所定義且R^7係氫、C_{1-10}烷基或C_{1-10}鹵代烷基。具體而言R^7係氫或C_{1-6}烷基(例如甲基)。式(III)化合物之特定實例係式(IV)化合物

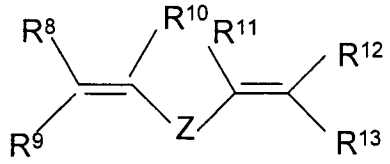


(IV)

其中R^7如上文所定義，且具體而言係氫，且x係1至9之整數，例如4至9、且較佳7。在彼情形中，式(IV)化合物係丙烯酸1H,1H,2H,2H-十七氟癸基酯。

或者，聚合物塗層可藉由將物品曝露於包括一或多種有機單體化合物(其至少一種包括兩個碳-碳雙鍵)之電漿中充足時間段以容許在表面上形成聚合物層而形成。

適宜地，具有一個以上雙鍵之化合物包括式(V)化合物



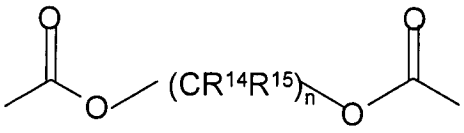
(V)

其中R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}及R^{13}皆獨立地選自氫、鹵

素、烷基、鹵代烷基或視情況經鹵素取代之芳基；且Z係橋接基團。

用於式(V)化合物中之適宜橋接基團Z之實例係彼等聚合物技術中已知者。具體而言其包含可插入氧原子之視情況經取代之烷基。對於橋接基團Z而言，適宜的可選取代基包含全鹵代烷基，具體而言全氟烷基。

在尤佳實施例中，橋接基團Z包含一或更多個醯氧基或酯基。具體而言，式Z之橋接基團係子式(VI)之基團



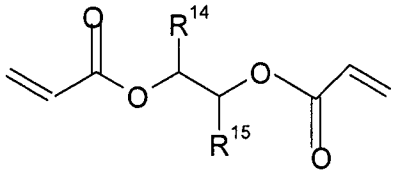
(VI)

其中n係自1至10之整數，適宜地自1至3，R^{14}及R^{15}各自獨立地選自氫、烷基或鹵代烷基。

適宜地，R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}及R^{13}為鹵代烷基(例如氟烷基)或氫。具體而言，其全部皆為氫。

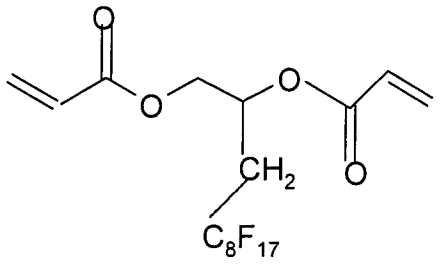
適宜地，式(V)化合物含有至少一個鹵代烷基，較佳全鹵代烷基。

式(V)化合物之特定實例包含下列：



A

其中R^{14}及R^{15}如上文所定義，前提條件係R^{14}或R^{15}中至少一個不為氫。此化合物之特定實例係式B化合物



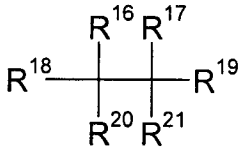
B

。

在又一態樣中，聚合物塗層係藉由將物品曝露於包括單體飽和有機化合物之電漿中充足時間段以容許在表面上形成聚合物層來形成，該化合物包括具有至少5個碳原子且視情況插入雜原子之視情況經取代之烷基鏈。

本文所用術語"飽和"意指單體在兩個不為芳香族環一部分的碳原子之間不含有多重鍵(即雙鍵或三鍵)。術語"雜原子"包含氧、硫、矽或氮原子。當烷基鏈上插入氮原子時，其將經取代以形成二級胺或三級胺。類似地，矽將經(例如)兩個烷氧基適當取代。

尤其適宜的單體有機化合物係彼等具有式(VII)者



(VII)

其中R^{16}、R^{17}、R^{18}、R^{19}及R^{20}獨立地選自氫、鹵素、烷基、鹵代烷基或視情況經鹵素取代之芳基；且R^{21}係基團$X\text{-}R^{22}$，其中R^{22}係烷基或鹵代烷基且X係一個鍵結；式$-C(O)O(CH_2)_xY-$之基團，其中x係自1至10之整數且Y係一個鍵結或磺醯胺基團；或基團$-(O)_pR^{23}(O)_s(CH_2)_t-$，其中$R^{23}$係視情況經鹵素取代之芳基，p為0或1，s為0或1且t為0或自1至10之整數，前提條件係若s為1，則t不為0。

對於R^{16}、R^{17}、R^{18}、R^{19}及R^{20}而言，適宜的鹵代烷基係氟烷基。該等烷基鏈可為直鏈或具支鏈且可包含環狀部分並具有(例如)1至6個碳原子。

對於R^{22}，該等烷基鏈適宜地包括1個或更多個碳原子、適宜地自1至20個碳原子且較佳自6至12個碳原子。

R^{22}較佳係鹵代烷基，且更佳係全鹵代烷基，尤其式C_zF_{2z+1}之全氟代烷基，其中z係1或更大之整數，適宜地自1至20，且較佳自6至12(例如8或10)。

當X為基團-C(O)O$(CH_2)_y$Y-時，y為提供適宜間隔基團之整數。具體而言，y為1至5，較佳約為2。

對於Y而言，適宜的磺醯胺基團包含彼等具有式-N$(R^{23})SO_2^-$者，其中R^{23}係氫、烷基或鹵代烷基，例如C_{1-4}烷基，具體而言甲基或乙基。

本發明方法中所使用單體化合物較佳包括視情況經鹵素取代之C_{6-25}烷烴，具體而言全鹵代烷烴，且特別是全氟烷烴。

在又一替代選擇中，將物品曝露於包括視情況經取代之炔烴之電漿中充足時間段以容許在表面上形成聚合物層。

適宜地，本發明方法中所使用之炔烴化合物包括包含一個或多個碳-碳三鍵之碳原子鏈。該等鏈可視情況插入雜原子且可帶有包含環及其他官能團之取代基。可為直鏈或具支鏈之適宜鏈具有2至50個碳原子，更適宜6至18個碳原子。該等可以用作起始材料之單體存在，或可在施加電漿時由單體產生(例如藉由開環反應)。

尤其適宜的單體有機化合物係彼等具有式(VIII)者

$$R^{24}\text{-}C\equiv C\text{-}X^{1}\text{-}R^{25} \quad (VIII)$$

其中R^{24}係氫、烷基、環烷基、鹵代烷基或視情況經鹵素取代之芳基；

X^{1}係一個鍵結或橋接基團；及

R^{25}係烷基、環烷基或視情況經鹵素取代之芳基。

適宜的橋接基團X^{1}包含下式之基團：$-(CH_2)_s-$、$-CO_2(CH_2)_p-$、$-(CH_2)_pO(CH_2)_q-$、$-(CH_2)_pN(R^{26})CH_2)_q-$、$-(CH_2)_pN(R^{26})SO_2-$，其中s為0或自1至20之整數，p及q獨立地選自1至20之整數；且R^{26}係氫、烷基、環烷基或芳基。對於R^{26}而言，特定的烷基包含C_{1-6}烷基，具體而言甲基或乙基。

若R^{24}係烷基或鹵代烷基，則其通常較佳具有1至6個碳原子。

對於R^{24}而言，適宜的鹵代烷基包含氟代烷基。該等烷基鏈可為直鏈或具支鏈且可包含環狀部分。然而，R^{24}較佳係氫。

R^{25}較佳係鹵代烷基，且更佳係全鹵代烷基，尤其式C_rF_{2r+1}之全氟烷基，其中r係1或更大之整數，適宜地自1至20，且較佳自6至12(例如8或10)。

在較佳實施例中，式(VIII)化合物係式(IX)化合物

$$CH\equiv C(CH_2)_s\text{-}R^{27} \quad (IX)$$

其中s如上文所定義且R^{27}係鹵代烷基，具體而言全鹵代烷基(例如C_{6-12}全氟基團，如C_6F_{13})。

在替代性較佳實施例中，式(VIII)化合物係式(X)化合物

$$CH\equiv C(O)O(CH_2)_pR^{27} \qquad (X)$$

其中p為1至20之整數，且R^{27}如上文針對上式(IX)所定義，具體而言基團C_8F_{17}。在此情形下，較佳p為自1至6之整數，最佳約為2。

式(I)化合物之其他實例係式(XI)化合物

$$CH\equiv C(CH_2)_pO(CH_2)_qR^{27}, \qquad (XI)$$

其中p如上文所定義但具體而言為1，q如上文所定義但具體而言為1，且R^{27}如上文針對式(IX)所定義，具體而言基團C_6F_{13}；

或式(XII)化合物

$$CH\equiv C(CH_2)_pN(R^{26})(CH_2)_q\ R^{27} \qquad (XII)$$

其中p如上文所定義但具體而言為1，q如上文所定義但具體而言為1，R^{26}如上文所定義且具體而言為氫，且R^{27}如上文針對式(IX)所定義，具體而言基團C_7F_{15}；

或式(XIII)化合物

$$CH\equiv C(CH_2)_pN(R^{26})SO_2R^{27} \qquad (XIII)$$

其中p如上文所定義但具體而言為1，R^{26}如上文所定義且具體而言為乙基，且R^{27}如上文針對式(IX)所定義，具體而言基團C_8F_{17}。

在替代性實施例中，本發明方法中所使用之炔烴單體係式(XIV)化合物

$$R^{28}C\equiv C(CH_2)_n\ SiR^{29}R^{30}R^{31} \qquad (XIV)$$

其中R^{28}係氫、烷基、環烷基、鹵代烷基或視情況經鹵素

取代之芳基，R^{29}、R^{30}及R^{31}獨立地選自烷基或烷氧基，具體而言C_{1-6}烷基或烷氧基。

較佳基團R^{28}係氫或烷基，具體而言C_{1-6}烷基。

較佳基團R^{29}、R^{30}及R^{31}係C_{1-6}烷氧基，具體而言乙氧基。

電漿聚合以有效方式發生之精確條件將視諸如聚合物性質、待處理之物品等等因素而有所變化且使用業內習知之常規方法確定。較佳地，本發明之電漿聚合處理製程係電漿沈積製程。

用於本發明方法中之適宜電漿包含不均衡電漿，例如彼等由射頻(Rf)、微波或直流電(DC)所產生者。如業內已知其可在大氣壓或次大氣壓下運作。然而，具體而言其由射頻(Rf)產生。

可使用各種形式的設備來產生氣態電漿。通常，該等包括在其中可產生電漿之容器或電漿室。此設備之特定實例闡述於(例如)WO 2005/089961及WO 02/28548中，但可使用許多其他習用電漿產生裝置。

一般而言，在該方法中，將待處理之基材與一或多種能產生目標聚合物質且主要呈氣態之單體一起置於電漿室中，在該室內使輝光放電點火擊發且施加較佳可脈衝之適宜電壓。

本文所用表達"主要呈氣態"係指單獨或為混合物之氣體或蒸氣以及氣溶膠。

存在於電漿室中之氣體可僅包括單體化合物之蒸氣，但

其可與載氣，具體而言惰性氣體(例如氦或氬)組合。具體而言，若需要載劑，則氦係較佳載氣，此乃因其可使單體之斷裂達最小程度。

當作為混合物使用時，單體蒸氣與載氣之相對量適宜地根據業內習用之程序測定。單體之添加量在某種程度上仍將視所使用特定單體之性質、基材之性質、電漿室大小等等而定。通常，在常用室情況下，以50-1000毫克/分鐘之量以(例如)10-150毫克/分鐘之速率遞送單體。然而，應瞭解該速率主要視所選擇反應器大小及同時處理所需的基材數量而定；其反過來亦視諸如所需的年產量及資本開支等因素而定。載氣(例如氦)適宜地以恆定速率(例如以5-90、例如15-30 sccm之速率)給予。在某些情況下，單體與載氣之比率在100:0至1:100之範圍內，例如在10:0至1:100之範圍內，且具體而言約1:0至1:10。所選精確比率應確保達成本發明方法所需之流率。

在某些情況下，初步連續功率電漿可在室內撞擊達(例如)15秒至10分鐘。此可作為表面預處理或活化步驟，以確保單體自身容易地黏附於表面上，以便聚合發生時可在表面上沈積"生長"。可在僅有惰性氣體存在下實施該預處理步驟後，再將單體引入室中。

隨後適宜地將電漿切換為脈衝電漿以至少當單體存在時進行聚合。

在所有情況下，輝光放電適宜地藉由施加高頻電壓(例如在13.56 MHz下)來點火擊發。其係使用電極來施加，該

等電極可在室內或室外，通常分別用於大室及小室。

適宜地，氣體、蒸氣或氣體混合物以至少1標準立方公分/分鐘(sccm)且較佳1至100 sccm之範圍內之速率供給。

在單體蒸氣情況下，其適宜地以80-1000毫克/分鐘之速率供給同時施加連續或脈衝電壓。然而，對於工業規模使用而言，具有固定的總單體遞送可能更適宜，該總單體遞送將相對於所定義的處理時間而變化且亦視單體性質及所需技術效果而定。

氣體或蒸氣可吸入或用幫浦抽送至電漿區域中。具體而言，當使用電漿室時，由於使用抽氣幫浦使室內壓力下降，從而可將氣體或蒸氣吸入該室內。或者，其可用幫浦抽送或注入室內或藉由任何其他習知構件遞送以將液體或蒸氣遞送至容器中。

適宜地，使用式(I)化合物之蒸氣達成聚合，該等蒸氣保持在0.1至400毫托之壓力下。吾人應瞭解，在任何給定情況下所選壓力應視欲處理之鞋的類型而定，因為所使用溶劑及/或黏合劑之等級將影響抽氣速率且從而影響實施處理所用壓力。

所施加電場適宜地為5至500 W之功率、適宜地約10-200 W峰值功率，作為連續或脈衝電場施加。若需要脈衝，則其可以產生極低平均功率之序列來施加，例如以其中接通時間:關閉時間之比率在1:500至1:1500之範圍內的序列。此序列之具體實例係其中功率接通20-50微秒(例如約30微秒)且關閉1000微秒至30000微秒(具體而言約20000微秒)之

序列。以此方式所獲得之典型平均功率為0.01 W。

用來處理一批鞋所需之總RF功率適宜地施加30秒至90分鐘、較佳1分鐘至10分鐘，視式(I)化合物之性質及該批中待改良物品之類型及數量而定。

適宜地，所使用電漿室具有充足的體積以使年產量最大化且因此單個室之大小及數量以及批循環中可處理之鞋的數量應端視多種因素而定，例如(但不限於)(a)年生產量，(b)每天運作小時數及年運作天數，(c)工廠運作效率，(d)設備之資本費用，(e)鞋大小及所使用材料。

室的尺寸應加以選擇以容納待處理之特定鞋類物品。舉例而言，通常立方體室可適於寬範圍應用，但若需要，可構造細長或矩形室或實際上為立方形，或任何其他適宜形狀。

該室可係可密閉容器以容許間歇處理，或其可包括用於物品之入口及出口以使其在半連續製程中加以使用。具體而言，在後一情形下，使用高體積幫浦維持該室內產生電漿放電所需的壓力條件，如在(例如)具有"嘯聲洩漏"之器件中所習用的一樣。然而，亦可在環境壓力或接近環境壓力之壓力下處理鞋類物品，而不需要"嘯聲洩漏"。

所施加電場適宜地為20至500 W之功率，適宜地約100 W峰值功率，其作為脈衝電場施加。以其中產生極低平均功率之序列來施加脈衝，例如以其中接通時間:關閉時間之比率在1:3至1:1500之範圍內的序列，視所施用單體氣體之性質而定。對於難以聚合之單體而言，儘管接通時間：

關閉時間範圍可在該範圍之較低端(例如1:3至1:5)，但多數聚合可在1:500至1:1500之接通時間:關閉時間範圍內發生。此序列之特定實例係其中功率接通20-50微秒(例如約30微秒)且關閉1000微秒至30000微秒(具體而言約20000微秒)之序列。以此方式所獲得之典型平均功率為0.01 W。

適宜地，施加電場30秒至90分鐘，較佳5至60分鐘，視單體及基材之性質以及所需目標塗層之性質而定。

用於本發明方法中之適宜電漿包含非均衡電漿，例如彼等由射頻(Rf)、微波或直流電(DC)所產生者。如業內已知其可在大氣壓或次大氣壓下運作。然而，具體而言其由射頻(Rf)產生。

可使用各種形式的設備來產生氣態電漿。通常，此等包括在其中可產生電漿之容器或電漿室。此設備之特定實例闡述於(例如)WO 2005/089961及WO 02/28548中，但可使用許多其他習用電漿產生裝置。

在所有情況下，輝光放電適宜地藉由施加高頻電壓(例如在13.56 MHz下)來點火擊發。此係使用電極施加，該等電極可在室內或室外，但在較大室之情況下係在室內。

適宜地，氣體、蒸氣或氣體混合物以至少1標準立方公分/分鐘(sccm)且較佳1至100 sccm之範圍內的速率供給。

在單體蒸氣之情形下，視單體性質而定其適宜地以80-300毫克/分鐘(例如約120毫克/分鐘)之速率供給，同時施加脈衝電壓。

氣體或蒸氣可吸入或用幫浦抽送至電漿區域中。具體而

言，當使用電漿室時，由於使用抽氣幫浦使室內壓力下降，從而可將氣體或蒸氣吸入該室內，或如液體處理中通常所用可將其抽送、噴射、滴注、靜電電離或注入該室內。

適宜地，使用單體蒸氣達成聚合，該等蒸氣保持在0.1至400毫托、適宜地約10-100毫托之壓力下。

電漿聚合以有效方式發生之精確條件將視諸如待沈積之聚合物之性質以及基材之性質等因素而有所變化且使用常規方法及/或其他技術來確定。

室的尺寸應加以選擇以容納待處理之特定基材或器件。該室可為可密閉容器以容許間歇處理，或其可包括用於基材之入口及出口以使其在連續製程中(如在線系統)中加以使用。具體而言，在後一情形下，使用高體積幫浦維持該室內產生電漿放電所需的壓力條件，如在(例如)具有"嘯聲洩漏"之器件中所習用的一樣。然而，亦可在環境壓力或接近環境壓力下處理藥物遞送系統，而不需要"嘯聲洩漏"。

經處理鞋的疏水性可使用業內習用之測試評價，例如測試方法AATCC 193/2005 (American Association of Textile Colourists and Chemists)。

現在藉由實例具體闡述本發明。

實例1

將得自鞋製造商之Victory牌鞋(鞋墊已取出)置於具有外部纏繞銅線圈電極且體積約為13升之玻璃室管中並使用Leybold螺線SP630及Leybold羅茨鼓風機2001WSU幫浦堆

疊抽真空1分鐘。在用幫浦抽真空1分鐘後，在50 W下使用Dressler 'Cesar 1310'射頻產生器及國產匹配網絡撞擊連續波電漿30秒以活化鞋的表面。此後，在接通時間20微秒、關閉時間20微秒之脈衝電漿條件下於50 W峰值功率下經5分鐘將全氟化丙烯酸酯單體經由單體管引入室中。於該時間後，關閉RF供給，亦關閉單體源並使系統與空氣通風，此後取出鞋。

測定鞋之疏水性之初始評價係藉由以下來實施：將水(或異丙醇之混合物)滴放置於該鞋上並根據測試AATCC 193/2005 (American Association of Textile Colourists and Chemists)藉由流掉及潤濕/滲吸來評價排斥程度。根據該測試方法該鞋具有w6之防水等級。隨後可藉由在曝露於在高應力程度(34℃及5毫升/小時出汗速率)下模擬人腳之標準條件之前及之後稱鞋重使用SATRA Advanced Moisture Management Test (SATRA TMV376)來評價與相應未經處理鞋相比，經處理鞋之'透氣性'如何。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種鞋類物品，其至少部分表面具有藉由電漿處理製程獲得之防濕聚合物塗層，該物品亦在穿戴者腳所擱置之內部區域提供有吸濕之腳支撐鞋墊。

該類型物品為穿戴者提供經改良的舒適感。

六、英文發明摘要：

An item of footwear having a liquid-repelling polymeric coating, obtained by a plasma treatment process, provided over at least part of a surface thereof, said item also being provided at the region on the inside upon which the wearer's foot rests with a liquid-absorbing foot supporting footbed.

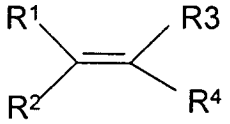
Items of this type provide improved comfort for the wearer.

十、申請專利範圍：

1. 一種鞋類物品，其在至少部分表面上具有藉由電漿處理製程獲得之防濕聚合物塗層，該物品亦提供有吸濕之腳支撐鞋墊。

2. 如請求項1之物品，其包括運動鞋。

3. 如請求項1或請求項2之物品，其中該聚合物塗層係藉由該物品在包括式(I)化合物之脈衝電漿中曝露充足時間以容許在該物品表面上形成保護性聚合物層而形成：



(I)

其中R^1、R^2及R^3獨立地選自氫、烷基、鹵代烷基或視情況經鹵素取代之芳基；且R^4係基團$X\text{-}R^5$，其中R^5係烷基或鹵代烷基且X係一個鍵結；具有式-C(O)O-、$-C(O)O(CH_2)_nY-$之基團，其中n係1至10之整數且Y係一個鍵結或磺醯胺基團；或基團$-(O)_pR^6(O)_q(CH_2)_t-$，其中R^6係視情況經鹵素取代之芳基，p為0或1，q為0或1且t為0或自1至10之整數，前提條件係若q為1，則t不為0。

4. 如請求項1或請求項2之物品，其中在電漿沈積室內將該物品曝露於脈衝電漿中。

5. 如請求項3之物品，其中該式(I)化合物係式(II)化合物

$$CH_2=CH\text{-}R^5 \qquad (II)$$

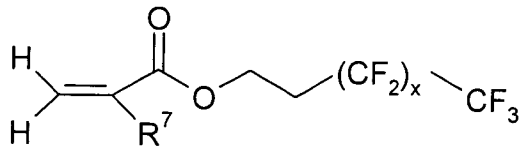
其中R^5係如請求項3中所定義，或係式(III)化合物

$$CH_2=CR^7C(O)O(CH_2)_nR^5 \qquad (III)$$

其中n及R^5係如請求項3中所定義且R^7係氫、$C_{1\text{-}10}$烷基或

C_{1-10}鹵代烷基。

6. 如請求項5之物品，其中該式(III)化合物係式(IV)化合物

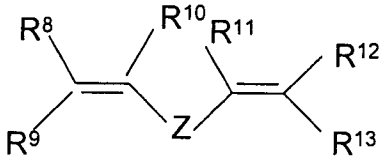


(IV)

其中R^7係如請求項5中所定義且x係自1至9之整數。

7. 如請求項6之物品，其中該式(IV)化合物係丙烯酸1H,1H,2H,2H-十七氟癸基酯。

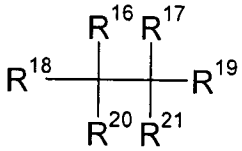
8. 如請求項1或請求項2之物品，其中該聚合物塗層係藉由將該物品曝露於包括式(V)化合物之電漿中而形成：



(V)

其中R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}及R^{13}皆係獨立地選自氫、鹵素、烷基、鹵代烷基或視情況經鹵素取代之芳基；且Z係橋接基團。

9. 如請求項1或請求項2之物品，其中該聚合物塗層係藉由將該物品曝露於包括式(VII)化合物之電漿中而形成：



(VII)

其中R^{16}、R^{17}、R^{18}、R^{19}及R^{20}係獨立地選自氫、鹵素、烷基、鹵代烷基或視情況經鹵素取代之芳基；且R^{21}係基團X-R^{22}，其中R^{22}係烷基或鹵代烷基且X係一個鍵結；式-$C(O)O(CH_2)_xY$-之基團，其中x係自1至10之整數且Y係一個鍵結或磺醯胺基團；或基團-$(O)_pR^{23}(O)_s(CH_2)_t$-，

其中R^{23}係視情況經鹵素取代之芳基，p為0或1，s為0或1且t為0或自1至10之整數，前提條件係若s為1，則t不為0。

10. 如請求項1或請求項2之物品，其中該聚合物塗層係藉由將該物品曝露於包括式(VIII)之電漿中而形成：

$$R^{24}\text{-}C\equiv C\text{-}X^{1}\text{-}R^{25} \quad (VIII)$$

其中R^{24}係氫、烷基、環烷基、鹵代烷基或視情況經鹵素取代之芳基；

X^{1}係一個鍵結或橋接基團；且

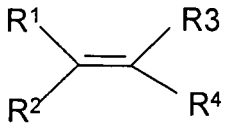
R^{25}係烷基、環烷基或視情況經鹵素取代之芳基。

11. 如請求項1或請求項2之物品，其中該吸濕之腳支撐鞋墊不含有防濕聚合物塗層。

12. 如請求項1或請求項2之物品，其中該吸濕之腳支撐鞋墊係可取出。

13. 一種製備如請求項1之鞋類物品之方法，該方法包括藉由電漿沈積製程處理該鞋類物品之至少部分表面或構成該物品之材料，以容許防濕聚合物塗層沈積於其上，且在穿戴者擱腳之該經處理物品之內部區域提供吸濕之腳支撐鞋墊。

14. 如請求項13之方法，其中該聚合物塗層係藉由使該物品之至少部分表面於包括式(I)化合物之脈衝電漿中曝露充足時間，以容許在該物品表面上形成保護性聚合物層而形成：



(I)

其中R^1、R^2及R^3係獨立地選自氫、烷基、鹵代烷基或視情況經鹵素取代之芳基；且R^4係基團X-R^5，其中R^5係烷基或鹵代烷基且X係一個鍵結；式-C(O)O-、-C(O)O$(CH_2)_n$Y-之基團，其中n係自1至10之整數且Y係一個鍵結或磺醯胺基團；或基團-$(O)_pR^6(O)_q(CH_2)_t$-，其中R^6係視情況經鹵素取代之芳基，p為0或1，q為0或1且t為0或自1至10之整數，前提條件係若q為1，則t不為0。

15. 如請求項13或請求項14之方法，其中將該欲處理物品與一或多種主要呈氣態且能產生目標聚合物質的單體一起置於電漿室中，在該室內點火擊發輝光放電並施加適宜的脈衝電壓。

16. 如請求項13或請求項14之方法，其中以接通時間：關閉時間之比率在1:500至1:1500範圍內的序列施加脈衝。

17. 一種為穿戴者改良鞋類物品之舒適感的方法，該方法包括藉由如請求項13至16中任一項之方法處理該物品。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)