(11) Número de Publicação: **PT 2167724 E**

(51) Classificação Internacional:
D06M 10/02 (2011.01) ***D06M 14/20*** (2011.01)
D06M 14/22 (2011.01) ***D06M 14/24*** (2011.01)
D06M 14/26 (2011.01) ***D06M 14/28*** (2011.01)
D06M 14/30 (2011.01) ***D06M 14/32*** (2011.01)
D06M 14/34 (2011.01) ***D06M 14/36*** (2011.01)
A43B 7/12 (2011.01) ***A43B 23/06*** (2011.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2008.07.16**

(30) Prioridade(s): **2007.07.17 GB 0713827**
2007.10.30 GB 0721205

(43) Data de publicação do pedido: **2010.03.31**

(45) Data e BPI da concessão: **2012.09.12**
247/2012

(73) Titular(es):
P2I LTD
UNIT 14, CENTRAL 127, MILTON PARK
ABINGDON, OXFORDSHIRE OX14 4SA **GB**

(72) Inventor(es):
STEPHEN COULSON **GB**

(74) Mandatário:
ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA
RUA DAS FLORES, Nº 74, 4º AND 1249-235 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **MÉTODO PARA IMPERMEABILIZAÇÃO DE ARTIGOS DE CALÇADO CONTRA LÍQUIDOS POR POLIMERIZAÇÃO DE ENXERTO DE PLASMA**

(57) Resumo:
MÉTODO PARA PROTEGER UM ARTIGO DO GANHO DE PESO DEVIDO À ABSORÇÃO DE LÍQUIDO COMPREENDENDO EXPOR O REFERIDO ARTIGO A PLASMA NUM ESTADO GASOSO DURANTE UM PERÍODO SUFICIENTE PARA PERMITIR A CRIAÇÃO DE UMA CAMADA PROTECTORA, PARTICULARMENTE UMA CAMADA POLIMÉRICA, SOBRE A SUPERFÍCIE DO ARTIGO.

RESUMO

"Método para impermeabilização de artigos de calçado contra líquidos por polimerização de enxerto de plasma"

Método para proteger um artigo do ganho de peso devido à absorção de líquido compreendendo expor o referido artigo a plasma num estado gasoso durante um período suficiente para permitir a criação de uma camada protectora, particularmente uma camada polimérica, sobre a superfície do artigo.

DESCRIÇÃO

"Método para impermeabilização de artigos de calçado contra líquidos por polimerização de enxerto de plasma"

O presente invento refere-se a um método para proteger um artigo, especialmente um artigo de vestuário ou de calçado, do ganho de peso devido à absorção de líquido. Em particular, o invento refere-se a um método para proteger um artigo, especialmente um artigo de vestuário ou de calçado, do ganho de peso devido à absorção de líquidos compreendendo expor o referido artigo a plasma num estado gasoso durante um período de tempo suficiente para permitir a formação de uma camada polimérica sobre a superfície do artigo.

Produtos químicos repelentes de líquidos que podem ser aplicados a rolos de tecido, incluindo materiais tais como polímeros sintéticos, por exemplo polipropileno, poliéster e nylon, fibras naturais, por exemplo, algodão, celulose e cabedal, têm sido produzidos por empresas como a Dupont, Clariant, 3M, Asahi e Daikin. Estas técnicas têm proporcionado materiais com bons níveis de resistência a óleo e água, para além de serem capazes de minimizar as manchas. Estes tratamentos são muitas vezes referidos como repelentes de água duráveis (DWR, *durable water repellent*).

Quando produtos tais como peças de vestuário e calçado são construídos de modo a proporcionar um certo grau de resistência a líquidos ou a tornarem-se à prova de água, é provável que um dos principais componentes utilizados seja um material que foi tornado resistente à água utilizando um DWR. Além disso, estes acabamentos DWR podem ser aplicados a grande número de produtos, tais como tendas, guarda-chuvas, sacos-cama, toldos e uma variedade de outros materiais para a vida ao ar-livre ou para protecção proporcionando um bom nível de protecção global contra líquidos.

Outras abordagens para conferir resistência a líquidos que têm sido investigadas incluem processos de lavagem após o fabrico e a utilização de formulações para pulverização.

Ainda que rolos de tecido possam ser tratados do modo descrito acima para proporcionar níveis elevados de repelência à água, estes materiais têm depois de ser utilizados na fabricação de produtos. No caso de produtos como uma peça de vestuário ou calçado, são necessários outros componentes tais como costuras, fechos, atacadores, fechos de correr, solas, forros, palmilhas e outros. Estes componentes adicionais podem não ser eles próprios inerentemente resistentes a líquidos ou podem ser difíceis de tornar resistentes a líquidos devido a factores tais como aspectos desfavoráveis de energia de soluções ou incompatibilidade física com o processo. Além disso, os processos envolvidos na fabricação do produto, tais como costura, criarão eles próprios outras áreas no produto que não irão proporcionar o nível de protecção requerido pelo utilizador final. A penetração de água através das costuras de calçado ou de peças de vestuário, por exemplo, tornará o produto inaceitável para o utilizador.

Tomando como exemplo o calçado, os sapatos são frequentemente concebidos de um modo tal que não podem ser aplicados DWRs convencionais para se obter um bom nível de protecção devido a uma grande variedade de aspectos de concepção tais como orifícios requeridos nos materiais por requisitos estéticos ou de fluxo de ar, ou a escolha de materiais e tecnologias de união. Um problema adicional, e muitas vezes mais importante, é o aumento da absorção de água por todo o sapato que pode conduzir a um aumento significativo de peso, especialmente em condições húmidas. O utilizador tem pois de despender mais energia carregando o peso extra substancial de água agora presente tanto no sapato como absorvido pelos materiais. Isto também pode ocorrer quando se utilizam barreiras físicas, tais como membranas, como as das marcas Sympatex, Gore-tex e eVent, que podem ter ou não um DWR aplicado ao material exterior que cobre a membrana. Aqui, a água pode penetrar e pode acumular-se entre o tecido exterior, superior e a membrana e por conseguinte aumenta o peso.

Calçado ou artigos de vestuário que utilizam membranas para reivindicar o nível mais elevado de "à prova de água" consistirão sempre de um tecido exterior com um DWR que é

cosido ou de algum unido ao resto do sapato ou peça de vestuário e dependem em muito disto para manter a respirabilidade e o conforto. Apesar do facto de a integridade da membrana poder impedir a entrada de água para a cavidade do pé ou para dentro de uma peça de vestuário, a penetração da água através desta membrana exterior pode ocorrer conduzindo a um aumento de peso substancial.

A eficácia de processos de lavagem e pulverização variará de um produto para o outro dependendo dos materiais utilizados. Podem também surgir dificuldades em conseguir uma cobertura completa do artigo, uma vez que apenas uma pequena parte deixada desprotegida pode conduzir à entrada abundante de líquido, comprometendo assim a protecção que se podia conseguir.

Subsiste portanto uma necessidade continuada de métodos melhorados para proporcionar tratamentos para artigos tais como calçado e peças de vestuário que proporcionem uma protecção adequada de impermeabilização a líquidos mas que evitem também o ganho de peso da absorção de líquido, reduzindo desse modo a carga sobre o utilizador.

Técnicas de deposição de plasma têm sido amplamente utilizadas para a deposição de revestimentos poliméricos sobre uma variedade de superfícies, em especial sobre superfícies de tecido. Esta técnica é reconhecida como sendo uma técnica limpa e seca que gera poucos resíduos em comparação com métodos químicos convencionais a húmido. Usando este método, são gerados plasmas a partir de moléculas orgânicas, que são submetidos a um campo eléctrico. Quando isto é efectuado na presença de um substrato, os radicais do composto no plasma polimerizam sobre o substrato. A síntese convencional de polímeros tende a produzir estruturas contendo unidades de repetição que têm uma forte semelhança com espécies monoméricas, enquanto uma rede de polímero gerada utilizando um plasma pode ser extremamente complexa. As propriedades do revestimento resultante podem depender da natureza do substrato bem como da natureza do monómero utilizado e das condições sob as quais é depositado.

A provisão de revestimentos repelentes de água por polimerização de plasma é revelada na WO2005/089961 que descreve a utilização de um campo pulsado e na EP1557489 que descreve revestimentos de halopolímero particulares.

A US 5622773 revela o tratamento de materiais antibalisticamente eficazes num plasma de gases orgânicos actuando hidrofobicamente.

A WO 2007/083124 refere-se ao tratamento de um artigo de vestuário de moda, um acessório de vestuário ou um têxtil para o lar por polimerização de plasma para o proteger da contaminação por líquidos.

Os presentes inventores constataram que utilizando tecnologia de melhoria por plasma, não apenas se pode obter um elevado grau de protecção de impermeabilização a líquidos, mas também uma redução significativa da absorção de água pelo artigo completo é evidenciada pelo artigo melhorado por plasma em comparação com o artigo correspondente não tratado. A fase gasosa permite a penetração total de produtos finais tridimensionais complexos e a ionização permite a ligação de grupos funcionais repelentes de líquido a todos os componentes do produto, independentemente do material a partir do qual o componente é construído. Isto resulta em produtos adaptados molecularmente com uma absorção de água mínima e por isso menos peso para o utilizador "carregar" conduzindo a um menor gasto de energia.

Por conseguinte, o presente invento proporciona um método para proteger um artigo de calçado do ganho de peso devido à absorção de líquido compreendendo expor o referido artigo completo incluindo fechos a plasma num estado gasoso durante um período de tempo suficiente para permitir a criação de uma camada protectora sobre a superfície do artigo.

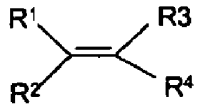
Tal como aqui utilizada, a expressão "num estado gasoso" refere-se a gases ou vapores, quer sozinhos quer em mistura, bem como a aerossóis.

A expressão "camada protectora" refere-se a uma camada, especialmente uma camada polimérica, que proporciona alguma protecção contra danos por líquidos e, em particular, é repelente de líquidos (tais como óleo e água). Fontes de líquidos dos quais os artigos são protegidos incluem líquidos ambientais, tais como água e, em particular, a chuva, bem como qualquer outro óleo ou líquido, que podem ser derramados acidentalmente.

O método de acordo com o invento pode ser adequadamente aplicado a um artigo de calçado ou a uma peça de vestuário, em particular a um artigo de calçado ou a uma peça de vestuário para utilização em actividades desportivas, tais como sapatos de corrida ou fatos de treino.

Qualquer composto monomérico ou gás que seja submetido a polimerização de plasma para formar uma camada de revestimento polimérico repelente de água sobre a superfície do artigo pode ser adequadamente utilizado. Monómeros adequados que podem ser utilizados incluem os conhecidos na especialidade como capazes de produzir revestimentos poliméricos repelentes de água sobre substratos por polimerização de plasma incluindo, por exemplo, compostos de carbono possuindo grupos funcionais reactivos, em particular compostos de perfluoro substancialmente dominados por $-CF_3$ (ver WO 97/38801), alcenos perfluorados (Wang *et al.*, Chem Mater 1996, 2212-2214), compostos insaturados contendo hidrogénio contendo opcionalmente átomos de halogénio ou compostos orgânicos per-halogenados de pelo menos 10 átomos de carbono (ver WO 98/58117), compostos orgânicos compreendendo duas ligações duplas (WO 99/64662), compostos orgânicos saturados possuindo uma cadeia alquilo opcionalmente substituída de pelo menos 5 átomos de carbono opcionalmente interpostos por um heteroátomo (WO 00/05000), alcinos opcionalmente substituídos (WO 00/20130), alcenos substituídos com poliéter (US 6 482 531 B) e macrociclos contendo pelo menos um heteroátomo (US 6 329 024 B).

Preferivelmente, o artigo é provido com um revestimento polimérico formado por exposição do artigo a um plasma compreendendo um composto de fórmula (I)



(I)

onde R^1, R^2 e R^3 são seleccionados independentemente entre hidrogénio, alquilo, haloalquilo ou arilo opcionalmente substituído com halo; e R^4 é um grupo $X-R^5$ onde R^5 é um grupo alquilo ou haloalquilo e X é uma ligação; um grupo de fórmula $-C(O)O-$, $-C(O)O(CH_2)_nY-$ onde n é um inteiro de 1 a 10 e Y é uma ligação ou um grupo sulfonamida; ou um grupo $-(O)_pR^6(O)_q(CH_2)_t-$ onde R^6 é arilo opcionalmente substituído com halo, p é 0 ou 1, q é 0 ou 1 e t é 0 ou um inteiro de 1 a 10, desde que quando q é 1, t seja outro que não 0, durante um período de tempo suficiente para permitir a formação de uma camada polimérica protectora sobre a superfície do artigo.

Grupos haloalquilo adequados para R^1, R^2, R^3 e R^5 são grupos fluoroalquilo. As cadeias alquilo podem ser lineares ou ramificadas e podem incluir porções cíclicas.

Para R^5, as cadeias alquilo compreendem adequadamente 2 ou mais átomos de carbono, adequadamente de 2-20 átomos de carbono e preferivelmente de 6 a 12 átomos de carbono.

Para R^1, R^2 e R^3, prefere-se geralmente que as cadeias alquilo tenham de 1 a 6 átomos de carbono.

Preferivelmente R^5 é um haloalquilo, e mais preferivelmente um grupo per-haloalquilo, particularmente um grupo perfluoroalquilo de fórmula C_mF_{2m+1} onde m é um inteiro de 1 ou mais, adequadamente de 1-20, e preferivelmente de 4-12 tal como 4, 6 ou 8.

Grupos alquilo adequados para R^1, R^2 e R^3 têm de 1 a 6 átomos de carbono.

Numa concretização, pelo menos um de R^1, R^2 e R^3 é hidrogénio. Numa concretização particular R^1, R^2, R^3 são todos hidrogénios. Ainda numa concretização adicional porém R^3 é um grupo alquilo tal como metilo ou propilo.

Quando X é um grupo $-C(O)O-$ $-C(O)O(CH_2)_nY-$, n é um inteiro que proporciona um grupo espaçador adequado. Em particular, n é de 1 a 5, preferivelmente cerca de 2.

Grupos sulfonamida adequados para Y incluem os de fórmula $-N(R^7)SO_2^-$ onde R^7 é hidrogénio ou alquilo tal como C_{1-4}alquilo, em particular metilo ou etilo.

Numa concretização, o composto de fórmula (I) é um composto de fórmula (II)

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

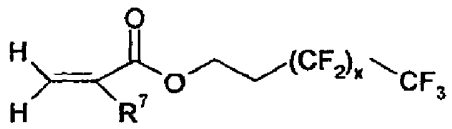
onde R^5 é como definido acima em relação à fórmula (I).

Em compostos de fórmula (II), X na fórmula (I) é uma ligação.

No entanto numa concretização preferida, o composto de fórmula (I) é um acrilato de fórmula (III)

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

onde n e R^5 são como definidos acima em relação à fórmula (I) e R^7 é hidrogénio, C_{1-10}alquilo ou C_{1-10}haloalquilo. Em particular R^7 é hidrogénio ou C_{1-6}alquilo tal como metilo. Um exemplo particular de um composto de fórmula (III) é um composto de fórmula (IV)



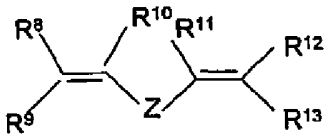
(IV)

onde R^7 é como definido acima, e em particular é hidrogénio e x é um inteiro de 1 a 9, por exemplo de 4 a 9, e preferivelmente 7. Nesse caso, o composto de fórmula (IV) é 1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecilacrilato.

Alternativamente, um revestimento polimérico pode ser formado por exposição do artigo a plasma compreendendo um ou mais compostos monoméricos orgânicos, pelo menos um dos quais compreende duas ligações duplas carbono-carbono

durante um período de tempo suficiente para permitir a formação de uma camada polimérica sobre a superfície.

Adequadamente o composto com mais do que uma ligação dupla compreende um composto de fórmula (V)

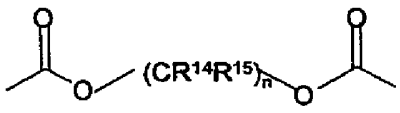


(V)

onde R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} e R^{13} são todos seleccionados independentemente entre hidrogénio, halo, alquilo, haloalquilo ou arilo opcionalmente substituído com halo; e Z é um grupo de ponte.

Exemplos de grupos de ponte adequados Z para utilização no composto de fórmula (V) são aqueles conhecidos na especialidade dos polímeros. Em particular incluem grupos alquilo opcionalmente substituídos que podem estar interpostos com átomos de oxigénio. Substituintes opcionais adequados para grupos de ponte Z incluem grupos per-haloalquilo, em particular grupos perfluoroalquilo.

Numa concretização particularmente preferida, o grupo de ponte Z inclui um ou mais grupos aciloxi ou éster. Em particular, o grupo de ponte de fórmula Z é um grupo da subfórmula (VI)



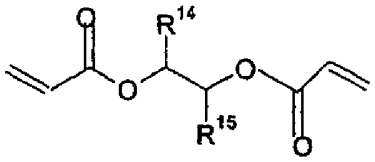
(VI)

onde n é um inteiro de 1 a 10, adequadamente de 1 a 3, cada R^{14} e R^{15} é seleccionado independentemente entre hidrogénio, alquilo ou haloalquilo.

Adequadamente R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} e R^{13} são haloalquilo tal como fluoroalquilo, ou hidrogénio. Em particular são todos hidrogénios.

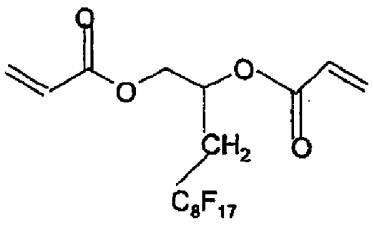
Adequadamente o composto de fórmula (V) contém pelo menos um grupo haloalquilo, preferivelmente um grupo per-haloalquilo.

Exemplos particulares de compostos de fórmula (V) incluem os seguintes:



A

onde R^{14} e R^{15} são como definidos acima, desde que pelo menos um de R^{14} ou R^{15} seja outro que não hidrogénio. Um exemplo particular de um tal composto é um composto de fórmula B.

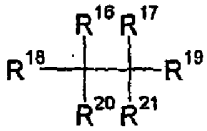


B

Num aspecto adicional, o revestimento polimérico é formado por exposição do artigo a plasma compreendendo um composto orgânico saturado monomérico, o referido composto compreendendo uma cadeia alquilo opcionalmente substituída de pelo menos 5 átomos de carbono opcionalmente interpostos com um heteroátomo durante um período de tempo suficiente para permitir a formação de uma camada polimérica sobre a superfície.

O termo "saturado" como aqui utilizado significa que o monómero não contém ligações múltiplas (*i.e.* ligações duplas ou triplas) entre dois átomos de carbono que não fazem parte de um anel aromático. O termo "heteroátomo" inclui átomos de oxigénio, enxofre, silício ou azoto. Quando a cadeia alquilo está interposta por um átomo de azoto, este estará substituído de modo a formar uma amina secundária ou terciária. Do mesmo modo, os silícios estarão substituídos apropriadamente, por exemplo, com dois grupos alcoxi.

Compostos orgânicos monoméricos particularmente adequados são os compostos de fórmula (VII)



(VII)

onde R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19} e R^{20} são seleccionados independentemente entre hidrogénio, halogéneo, alquilo, haloalquilo ou arilo opcionalmente substituído com halo; e R^{21} é um grupo $X-R^{22}$ onde R^{22} é um grupo alquilo ou haloalquilo e X é uma ligação; um grupo de fórmula $-C(O)O(CH_2)_xY-$ onde x é um inteiro de 1 a 10 e Y é uma ligação ou um grupo sulfonamida; ou um grupo $-(O)_pR^{23}(O)_s(CH_2)_t-$ onde R^{23} é arilo opcionalmente substituído com halo, p é 0 ou 1, s é 0 ou 1 e t é 0 ou um inteiro de 1 a 10, desde que quando s é 1, t seja outro que não 0.

Grupos haloalquilo adequados para R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19} e R^{20} são grupos fluoroalquilo. As cadeias alquilo podem ser lineares ou ramificadas e podem incluir porções cíclicas e têm, por exemplo, de 1 a 6 átomos de carbono.

Para R^{22}, as cadeias alquilo compreendem adequadamente 1 ou mais átomos de carbono, adequadamente de 1-20 átomos de carbono e preferivelmente de 6 a 12 átomos de carbono.

Preferivelmente R^{22} é um haloalquilo e, mais preferivelmente, um grupo per-haloalquilo, particularmente um grupo perfluoroalquilo de fórmula C_zF_{2z+1} onde z é um inteiro de 1 ou mais, adequadamente de 1-20, e preferivelmente de 6-12 tal como 8 ou 10.

Quando X é um grupo $-C(O)O(CH_2)_yY-$, y é um inteiro que proporciona um grupo espaçador adequado. Em particular, y é de 1 a 5, preferivelmente cerca de 2.

Grupos sulfonamida adequados para Y incluem os da fórmula $-N(R^{23})SO_2^-$ onde R^{23} é hidrogénio, alquilo ou haloalquilo tal como C_{1-4}alquilo, em particular metilo ou etilo.

Os compostos monoméricos utilizados no método do invento compreendem preferivelmente um C_{6-25} alcano opcionalmente substituído com halogéneo, em particular um per-haloalcano, e especialmente um perfluoroalcano.

Ainda numa alternativa adicional, o artigo é exposto a plasma compreendendo um alcino opcionalmente substituído durante um período de tempo suficiente para permitir a formação de uma camada polimérica sobre a superfície.

Adequadamente os compostos de alcino utilizados no método do invento compreendem cadeias de átomos de carbono, incluindo uma ou mais ligações triplas carbono-carbono. As cadeias podem estar opcionalmente interpostas com um heteroátomo e podem conter substituintes incluindo anéis e outros grupos funcionais. Cadeias adequadas, que podem ser lineares ou ramificadas, têm de 2 a 50 átomos de carbono, mais adequadamente de 6 a 18 átomos de carbono. Podem estar presentes no monómero utilizado como material de partida ou podem ser criadas no monómero na aplicação do plasma, por exemplo pela abertura do anel.

Compostos orgânicos monoméricos particularmente adequados são os de fórmula (VIII)

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

onde R^{24} é hidrogénio, alquilo, cicloalquilo, haloalquilo ou arilo opcionalmente substituído com halo;
X^1 é uma ligação ou um grupo de ponte; e
R^{25} é um grupo alquilo, cicloalquilo ou arilo opcionalmente substituído com halogéneo.

Grupos de ponte adequados X^1 incluem grupos de fórmulas $-(CH_2)_s-$, $-CO_2(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_pO(CH_2)_q-$, $-(CH_2)_pN(R^{26})CH_2)_q-$, $-(CH_2)_pN(R^{26})SO_2-$, onde s é 0 ou um inteiro de 1 a 20, p e q são seleccionados independentemente entre inteiros de 1 a 20; e R^{26} é hidrogénio, alquilo, cicloalquilo ou arilo. Grupos alquilo particulares para R^{26} incluem C_{1-6} alquilo, em particular, metilo ou etilo.

Quando R^{24} é alquilo ou haloalquilo, geralmente prefere-se que tenha de 1 a 6 átomos de carbono.

Grupos haloalquilo adequados para R^{24} incluem grupos fluoroalquilo. As cadeias alquilo podem ser lineares ou ramificadas e podem incluir porções cíclicas. Preferivelmente porém R^{24} é hidrogénio.

Preferivelmente R^{25} é um haloalquilo, e mais preferivelmente um grupo per-haloalquilo, particularmente um grupo perfluoroalquilo de fórmula C_rF_{2r+1} onde r é um inteiro de 1 ou mais, adequadamente de 1-20, e preferivelmente de 6-12 tal como 8 ou 10.

Numa concretização preferida, o composto de fórmula (VIII) é um composto de fórmula (IX)

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

onde s é como definido acima e R^{27} é haloalquilo, em particular um per-haloalquilo tal como um grupo C_{6-12} perfluoro como C_6F_{13}.

Numa concretização preferida alternativa, o composto de fórmula (VIII) é um composto de fórmula (X)

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

onde p é um inteiro de 1 a 20, e R^{27} é como definido acima em relação à fórmula (IX) acima, em particular, um grupo C_8F_{17}. Preferivelmente neste caso, p é um inteiro de 1 a 6, muito preferivelmente cerca de 2.

Outros exemplos de compostos de fórmula (I) são compostos de fórmula (XI)

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

onde p é como definido acima, mas em particular é 1, q é como definido acima mas em particular é 1, e R^{27} é como definido em relação à fórmula (IX), em particular um grupo C_6F_{13};

ou compostos de fórmula (XII)

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

onde p é como definido acima, mas em particular é 1, q é como definido acima mas em particular é 1, R^{26} é como definido acima e em particular é hidrogénio, e R^{27} é como definido em relação à fórmula (IX), em particular um grupo C_7F_{15};

ou compostos de fórmula (XIII)

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

onde p é como definido acima, mas em particular é 1, R^{26} é como definido acima e em particular é etilo, e R^{27} é como definido em relação à fórmula (IX), em particular um grupo C_8F_{17}.

Numa concretização alternativa, o monómero de alcino utilizado no processo é um composto de fórmula (XIV)

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

onde R^{28} é hidrogénio, alquilo, cicloalquilo, haloalquilo ou arilo opcionalmente substituído com halo, R^{29}, R^{30} e R^{31} são seleccionados independentemente entre alquilo ou alcoxi, em particular C_{1-6} alquilo ou alcoxi.

Grupos R^{28} preferidos são hidrogénio ou alquilo, em particular C_{1-6} alquilo.

Grupos R^{29}, R^{30} e R^{31} preferidos são C_{1-6} alcoxi em particular etoxi.

As condições precisas sob as quais a polimerização de plasma ocorre de um modo eficaz variarão dependendo de factores tais como a natureza do polímero, o artigo que está a ser tratado e outros, e serão determinadas utilizando métodos de rotina conhecidos na especialidade.

Plasmas adequados para utilização no método do invento incluem plasmas de não equilíbrio tais como os gerados por radiofrequências (RF), microondas ou corrente contínua (DC). Podem operar a pressões atmosféricas ou subatmosféricas como conhecido na especialidade. Em particular, no entanto, são gerados por radiofrequências (RF).

Podem ser utilizadas várias formas de equipamento para gerar plasmas gasosos. Geralmente, estas compreendem contentores ou câmaras de plasma nos que os plasmas podem ser gerados. Exemplos particulares de tais equipamentos são descritos, por exemplo, em WO02/28548 e WO2005/089961, mas estão disponíveis muitos outros aparelhos geradores de plasma convencionais.

No método, em geral, o substrato a ser tratado é colocado dentro de uma câmara de plasma juntamente com um ou mais monómeros, que são capazes de gerar a substância polimérica pretendida, num estado essencialmente gasoso, uma descarga luminescente é inflamada dentro a câmara e é aplicada uma voltagem adequada, que preferivelmente pode ser pulsada.

Tal como aqui utilizada, a expressão "em estado essencialmente gasoso" refere-se a gases ou vapores, quer sozinhos quer em mistura, bem como a aerossóis.

O gás presente dentro da câmara de plasma pode compreender um vapor do composto monomérico sozinho, mas pode estar combinado com um gás transportador, em particular, um gás inerte, tal como hélio ou árgon. Em particular, o hélio é um gás transportador preferido, se for necessário um transportador, uma vez que este pode minimizar a fragmentação do monómero.

Quando utilizado como uma mistura, as quantidades relativas do vapor de monómero para gás transportador são adequadamente determinadas de acordo com procedimentos que são convencionais na especialidade. A quantidade adicionada de monómero dependerá, até certo ponto, da natureza do monómero particular usado, da natureza do substrato, do tamanho da câmara de plasma e de outros factores.

Geralmente, no caso de câmaras convencionais, o monómero é entregue numa quantidade de 50-1000 mg/minuto, por exemplo, com um caudal de 10-150 mg/minuto. Será apreciado, no entanto, que o caudal dependerá muito do tamanho do reactor escolhido e do número de substratos que é necessário processar de uma só vez; por sua vez isto depende de considerações tais como a produção anual requerida e o capital inicial. O gás transportador tal como hélio é adequadamente administrado com um caudal constante, por exemplo, com um caudal de 5-90 centímetros cúbicos padrão por minuto (sccm), por exemplo de 15-30 sccm. Em alguns casos, a proporção de monómero para gás transportador estará no intervalo de 100:0 a 1:100, por exemplo no intervalo de 10:0 a 1:100 e em particular cerca de 1:0 a 1:10. A proporção exacta seleccionada será de modo a assegurar que se consegue o caudal requerido pelo processo.

Em alguns casos, um plasma de corrente contínua preliminar pode ser aplicado por exemplo entre 15 segundos a 10 minutos no interior da câmara. Isto pode actuar como um passo de pré-tratamento ou de activação da superfície, garantindo que o monómero se liga ele próprio facilmente à superfície, pelo que a polimerização ocorre, e a deposição "cresce" sobre a superfície. O passo de pré-tratamento pode ser conduzido antes de o monómero ser introduzido na câmara, na presença apenas de um gás inerte.

O plasma é então adequadamente mudado para um plasma pulsado para permitir que a polimerização prossiga, pelo menos quando o monómero está presente.

Em todos os casos, uma descarga luminescente é adequadamente inflamada por aplicação de uma voltagem de alta frequência, por exemplo a 13,56 MHz. Esta é aplicada utilizando eléctrodos, que podem ser internos ou externos à câmara, geralmente utilizados para câmaras grandes e pequenas, respectivamente.

Adequadamente, o gás, vapor ou mistura de gases é fornecido com um caudal de pelo menos um centímetro cúbico padrão por minuto (sccm) e de preferência no intervalo de 1 a 100 sccm.

No caso do vapor de monómero, este é adequadamente fornecido com um caudal de 80-1000 mg/minuto enquanto a voltagem contínua ou pulsada é aplicada. Contudo, para utilização à escala industrial, pode ser mais apropriado ter um fornecimento de monómero total fixo que variará em relação ao tempo de processo definido e que também dependerá da natureza do monómero e do efeito técnico requerido.

Os gases ou vapores podem ser aspirados ou bombeados para a região do plasma. Em particular, quando se usa uma câmara de plasma, gases ou vapores podem ser aspirados para o interior da câmara como resultado de uma redução da pressão dentro da câmara, causada pela utilização de uma bomba de evacuação. Alternativamente, podem ser bombeados ou injectados para o interior da câmara ou entregues por quaisquer outros meios conhecidos para a entrega de um líquido ou de vapor a um recipiente.

A polimerização é adequadamente efectuada utilizando vapores de compostos de fórmula (I), que são mantidos a pressões de 0,1 a 400 mtorr. Será apreciado que a pressão escolhida num qualquer caso dependerá do tipo de sapato a ser processado uma vez que o grau de solventes e/ou adesivos utilizados afectará o caudal de exaustão e, consequentemente, a pressão à qual o processo ocorre.

Os campos aplicados são adequadamente de uma potência de 5 a 500 W, adequadamente de cerca de 10 - 200 W de potência de pico, aplicados como um campo contínuo ou pulsado. Se são requeridos impulsos, estes podem ser aplicados numa sequência que produz potências médias muito baixas, por exemplo, numa sequência na qual a proporção de tempo ligado (*time on*):tempo desligado (*time off*) está no intervalo de 1:500 a 1:1500. Exemplos particulares de uma tal sequência são sequências onde a potência está ligada durante 20-50 µs, por exemplo cerca de 30 µs, e desligada durante 1000 µs a 30000 µs, em particular cerca de 20000 µs. Potências médias típicas obtidas deste modo são 0,01 W.

A energia de RF total necessária para o processamento de um lote de sapatos é adequadamente aplicada de 30 segundos a

90 minutos, de preferência de 1 minuto a 10 minutos, dependendo da natureza do composto de fórmula (I) e do tipo e número de artigos a serem melhorados no lote.

Adequadamente uma câmara de plasma utilizada tem um volume suficiente para maximizar o volume de produção anual e assim o tamanho e número de câmaras individuais e o número de artigos tais como sapatos que podem ser processados num ciclo de um lote dependerão de inúmeros factores tais como, mas não limitados a, (a) volumes de produção anuais, (b) horas de operação por dia e dias de operação anuais, (c) eficiência de funcionamento da fábrica, (d) custo em capital do equipamento, (e) tamanho do calçado e dos materiais utilizados.

As dimensões da câmara serão seleccionadas de modo a acomodar os itens específicos a serem tratados. Por exemplo, câmaras geralmente cilíndricas podem ser adequadas para uma ampla variedade de aplicações, mas se necessário, podem ser construídas câmaras alongadas ou rectangulares ou mesmo cubóides, ou de qualquer outra forma adequada.

A câmara pode ser um recipiente estanque, para permitir processos descontínuos, ou pode incluir entradas e saídas para os artigos, para permitir que esta seja utilizada num processo semicontínuo. Em particular, neste último caso, as condições de pressão necessárias para a criação de uma descarga de plasma dentro da câmara são mantidas usando bombas de alto débito, como é convencional, por exemplo, num dispositivo com uma "descarga sibilante". No entanto será também possível processar calçado à pressão atmosférica, ou aproximada, eliminando a necessidade de "descargas sibilantes".

Os campos aplicados são adequadamente de uma potência de 20 a 500 W, adequadamente de cerca de 100 W de potência de pico, aplicado como um campo pulsado. Os impulsos são aplicados numa sequência que produz potências médias muito baixas, por exemplo, numa sequência na qual a proporção de tempo ligado:tempo desligado está no intervalo de 1:3 a 1:1500, dependendo da natureza do gás de monómero utilizado. Ainda que para monómeros que podem ser difíceis de

polimerizar, os intervalos de tempo ligado:tempo desligado possam estar na extremidade inferior deste intervalo, por exemplo, 1:3 a 1:5, muitas polimerizações podem ocorrer com um intervalo de tempo ligado:tempo desligado de 1:500 a 1:1500. Exemplos particulares de uma tal sequência são sequências onde a potência está ligada durante 20-50 µs, por exemplo cerca de 30 µs, e desligada durante 1000 µs a 30000 µs, em particular cerca de 20000 µs. Potências médias típicas obtidas deste modo são 0,01 W.

Os campos são adequadamente aplicados de 30 segundos a 90 minutos, de preferência de 5 a 60 minutos, dependendo da natureza do monómero e do substrato, bem como da natureza requerida do revestimento pretendido.

Plasmas adequados para utilização no método do invento incluem plasmas de não equilíbrio tais como os gerados por radiofrequências (RF), microondas ou corrente contínua (DC). Podem operar a pressões atmosféricas ou subatmosféricas, como conhecido na especialidade. Em particular, no entanto, são gerados por radiofrequências (RF).

Em todos os casos, uma descarga luminescente é adequadamente inflamada por aplicação de uma voltagem de alta frequência, por exemplo a 13,56 MHz. Esta é aplicada utilizando eléctrodos, que podem ser internos ou externos à câmara, mas no caso de câmaras maiores são internos.

Adequadamente, o gás, vapor ou mistura de gases é fornecido com uma caudal de pelo menos um centímetro cúbico padrão por minuto (sccm) e de preferência no intervalo de 1 a 100 sccm.

No caso do vapor de monómero, este é adequadamente fornecido com um caudal de 80-300 mg/minuto, por exemplo cerca de 120 mg por minuto, dependendo da natureza do monómero, enquanto a voltagem pulsada é aplicada.

Os gases ou vapores podem ser aspirados ou bombeados para a região do plasma. Em particular, quando se usa uma câmara de plasma, gases ou vapores podem ser aspirados para o interior da câmara como resultado de uma redução da

pressão dentro da câmara, causada pela utilização de uma bomba de evacuação, ou podem ser bombeados, pulverizados, gotejados, ionizados electrostaticamente ou injectados para o interior da câmara, como é comum no manuseamento de líquidos.

A polimerização é adequadamente efectuada utilizando vapores de monómeros que são mantidos a pressões de 0,1 a 400 mtorr, adequadamente cerca de 10-100 mtorr.

As condições precisas sob as quais a polimerização de plasma ocorre de um modo eficaz variarão dependendo de factores tais como a natureza do polímero que está a ser depositado, bem como a natureza do substrato, e serão determinadas utilizando métodos de rotina e/ou outros técnicas.

As dimensões da câmara serão seleccionadas de modo a acomodar o substrato ou dispositivo particular que está a ser tratado. A câmara pode ser um recipiente estanque, para permitir processos descontínuos, ou pode incluir entradas e saídas para os substratos, para permitir que esta seja utilizada num processo contínuo, como um sistema em linha. Em particular, neste último caso, as condições de pressão necessárias para a criação de uma descarga de plasma dentro da câmara são mantidas usando bombas de alto débito, como é convencional, por exemplo, num dispositivo com uma "descarga sibilante". No entanto, será também possível processar sistemas de entrega de fármacos à pressão atmosférica, ou aproximada, eliminando a necessidade de "descargas sibilantes".

A hidrofobia do sapato tratado pode ser avaliada utilizando ensaios convencionais na especialidade, tais como o método de ensaio AATCC 193/2005 (American Association of Textile Colourists and Chemists).

O invento será agora descrito em particular a título de exemplo com referência às figuras anexas nas quais:

As Figuras 1 e 2 mostram graficamente a extensão da absorção de água ao longo do tempo para vários sapatos de

desporto disponíveis comercialmente que foram protegidos por processamento de plasma (sombreado) em comparação com os seus correspondentes não tratados (não sombreado);

As Figuras 3 a 5 mostram graficamente a durabilidade melhorada quando se expõem à água vários sapatos de desporto disponíveis comercialmente que foram protegidos por processamento de plasma.

Exemplo 1

Um sapato de marca Victory (com a palmilha removida) foi colocado numa câmara tubular de vidro com um volume de aproximadamente 13 litros com um eléctrodo de bobina de cobre enrolado externamente e evacuou-se durante um minuto usando uma montagem de bomba incluindo uma Leybold Screwline SP630 e uma Leybold Roots 2001WSU. Após bombagem durante um minuto, descarregou-se um plasma de onda contínua a 50 W durante 30 segundos utilizando um gerador de radiofrequência Dressler 'Cesar 1310' e uma rede correspondente caseira de modo a activar a superfície do calçado. Depois disto introduziu-se um monómero de acrilato perfluorado no interior da câmara através de um tubo de monómero sob condições de plasma pulsado de 20 microssegundos de tempo ligado e 20 milissegundos de tempo desligado para uma potência de pico de 50 W durante um período de 5 minutos. Após este tempo, desligou-se a fonte de RF, bem como a fonte de monómeros, e ventilou-se o sistema para o ar, após o que se retirou o sapato.

A avaliação inicial para determinar a hidrofobia do sapato é realizada colocando gotículas de água (ou mistura de álcool isopropílico) sobre o sapato e avaliando o grau de repelência tanto por escoamento como por molhagem/drenagem de acordo com o ensaio AATCC 193/2005 (American Association of Textile Colourists and Chemists). O sapato tem uma classificação em relação à água w6 de acordo com este método de ensaio. A "respirabilidade" do sapato tratado comparada com a um sapato não tratado correspondente pode então ser avaliada por pesagem do sapato, antes e depois da exposição a condições padrão simulando o pé humano a um nível de

stress elevado (34°C e 5 ml/h de taxa de suor) usando o Ensaio Avançado de Gestão da Humidade SATRA (SATRA TMV376).

Exemplo 2

A extensão de penetração de água para vários sapatos de desporto disponíveis comercialmente tratados de acordo com o método do Exemplo 1 foi determinada de acordo com o método de ensaio da norma EN ISO 20344:2004 (E). Neste ensaio, que é um ensaio reconhecido internacionalmente para calçado de segurança (muitas vezes referido como o teste da "lavagem de carro"), artigo de calçado numa profundidade definida de água é submetido à acção mecânica de escovas rotativas molhadas e no final do cada período de ensaio programado a extensão da penetração de água é determinada por observação.

Os ensaios foram repetidos utilizando os sapatos de desporto não tratados correspondentes para permitir a comparação da absorção de água ao longo do tempo para os sapatos tratados e não tratados.

Os resultados obtidos para os sapatos de desporto disponíveis comercialmente New Balance 1091 e Pearl Izumi são apresentados graficamente nas Figuras 1 e 2, respectivamente. A partir destes resultados pode-se observar que os sapatos tratados (sombreado) absorvem consideravelmente menos água do que os seus correspondentes não tratados, conduzindo a um ganho de peso significativamente menor.

As Figuras 3-5 apresentam os resultados obtidos neste ensaio para sapatos de desporto Adidas Supernova GCS GTX (XCR), Gel Asics Yama e Brooks Adrenaline que demonstram a absorção de água do sapato até ocorrer a passagem. Em todos os três casos, pode-se observar que a passagem da água ocorre consideravelmente mais cedo para sapatos não tratados em comparação com sapatos tratados.

Lisboa, 2012-12-10

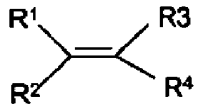
REIVINDICAÇÕES

1. Método para proteger um artigo de calçado do ganho de peso devido à absorção de líquido compreendendo expor o referido artigo completo incluindo fechos a plasma num estado gasoso durante um período de tempo suficiente para permitir a criação de uma camada protectora sobre a superfície do artigo.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, onde os fechos são seleccionados entre atacadores e fechos de correr.

3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2 onde o artigo compreende sapatos de desporto.

4. Método de acordo com qualquer reivindicação precedente, onde a camada protectora é uma camada polimérica que é criada por exposição do artigo a um plasma pulsado compreendendo um composto de fórmula (I)



(I)

onde R^1, R^2 e R^3 são seleccionados independentemente entre hidrogénio, alquilo, haloalquilo ou arilo opcionalmente substituído com halo; e R^4 é um grupo $X-R^5$ onde R^5 é um grupo alquilo ou haloalquilo e X é uma ligação; um grupo de fórmula $-C(O)O-$, $-C(O)O(CH_2)_nY-$ onde n é um inteiro de 1 a 10 e Y é uma ligação ou um grupo sulfonamida; ou um grupo $-(O)_pR^6(O)_q(CH_2)_t-$ onde R^6 é arilo opcionalmente substituído com halo, p é 0 ou 1, q é 0 ou 1 e t é 0 ou um inteiro de 1 a 10, desde que quando q é 1, t seja outro que não 0, durante um período de tempo suficiente para permitir a criação de uma camada polimérica protectora sobre a superfície do artigo.

5. Método de acordo com qualquer reivindicação precedente onde o artigo é exposto a plasma pulsado dentro de uma câmara de deposição de plasma.

6. Método de acordo com a reivindicação 4 ou reivindicação 5, onde o composto de fórmula (I) é um composto de fórmula (II)

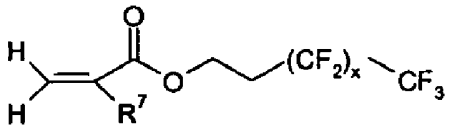
$$CH_2=CH-R^5 \qquad (II)$$

onde R^5 é como definido na reivindicação 4 ou um composto de fórmula (III)

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

onde n e R^5 são como definidos na reivindicação 4 e R^7 é hidrogénio, C_{1-10} alquilo ou C_{1-10} haloalquilo.

7. Método de acordo com a reivindicação 6 onde o composto de fórmula (III) é um composto de fórmula (IV)

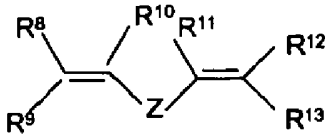


(IV)

onde R^7 é como definido na reivindicação 6 e x é um inteiro de 1 a 9.

8. Método de acordo com a reivindicação 7 onde o composto de fórmula (IV) e 1H,1H,2H,2H-heptadeca-fluorodecilacrilato.

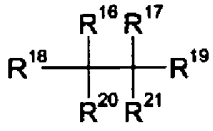
9. Método de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3, onde a camada protectora é uma camada polimérica que é criada por exposição do artigo a plasma compreendendo um composto de fórmula (V)



(V)

onde R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} e R^{13} são todos seleccionados independentemente entre hidrogénio, halo, alquilo, haloalquilo ou arilo opcionalmente substituído com halo; e Z é um grupo de ponte.

10. Método de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3, onde a camada protectora é uma camada polimérica que é criada por exposição do artigo a plasma compreendendo um composto de fórmula (VII)



(VII)

onde R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19} e R^{20} são seleccionados independentemente entre hidrogénio, halogéneo, alquilo, haloalquilo ou arilo opcionalmente substituído com halo; e R^{21} é um grupo $X-R^{22}$ onde R^{22} é um grupo alquilo ou haloalquilo e X é uma ligação; um grupo de fórmula $-C(O)O(CH_2)_xY-$ onde x é um inteiro de 1 a 10 e Y é uma ligação ou um grupo sulfonamida; ou um grupo $-(O)_pR^{23}(O)_s(CH_2)_t-$ onde R^{23} é arilo opcionalmente substituído com halo, p é 0 ou 1, s é 0 ou 1 e t é 0 ou um inteiro de 1 to 10, desde que quando s é 1, t seja outro que não 0.

11. Método de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3, onde a camada protectora é uma camada polimérica que é criada por exposição do artigo a plasma compreendendo um composto de fórmula (VIII)

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

onde R^{24} é hidrogénio, alquilo, cicloalquilo, haloalquilo ou arilo opcionalmente substituído com halo;
X^1 é uma ligação ou um grupo de ponte; e
R^{25} é um grupo alquilo, cicloalquilo ou arilo opcionalmente substituído com halogéneo.

12. Método de acordo com qualquer reivindicação precedente, onde o artigo a ser tratado é colocado dentro de uma câmara de plasma em conjunto com um ou mais monómeros, que são capazes de gerar a substância polimérica pretendida, num estado essencialmente gasoso, uma descarga luminescente é inflamada dentro da câmara e é aplicada uma voltagem pulsada adequada.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, onde os impulsos são aplicados numa sequência em que a proporção de tempo ligado:tempo desligado está no intervalo de 1:500 a 1:1500.

14. Utilização de um processo de deposição por polimerização de plasma para a deposição de um revestimento repelente de líquido sobre um artigo de calçado completo incluindo fechos para proteger o referido artigo do ganho de peso devido à absorção de líquido.

15. Artigo de calçado tratado por um método de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 13.

Lisboa, 2012-12-10

Figura 1

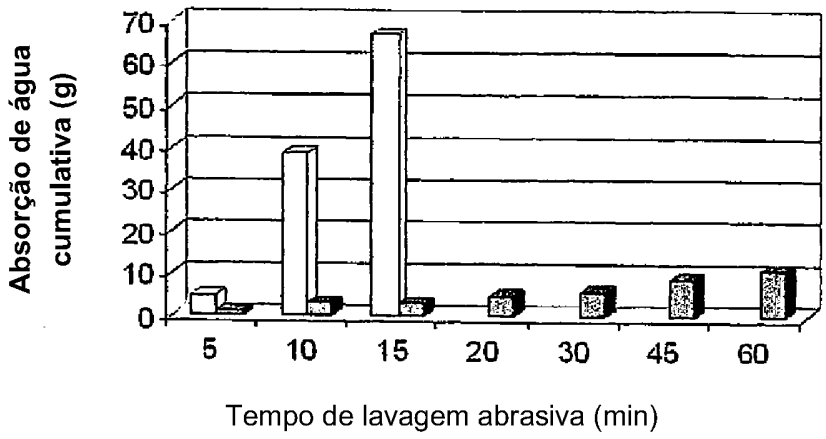


Figura 2

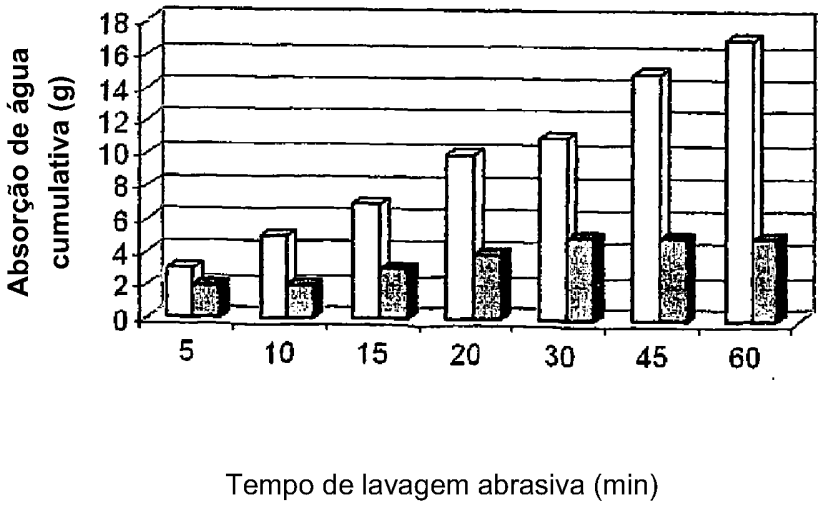
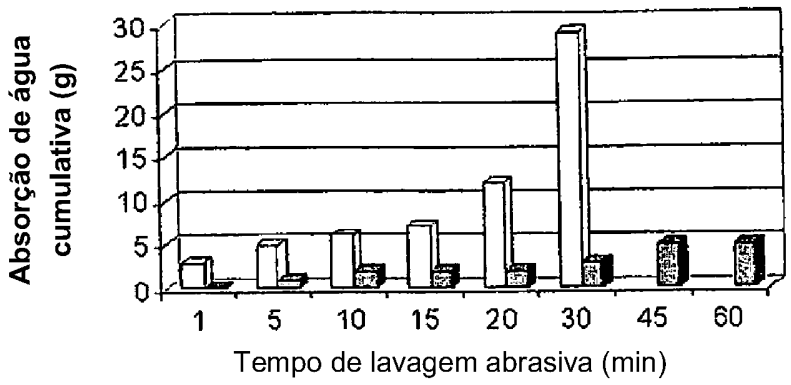


Figura 3



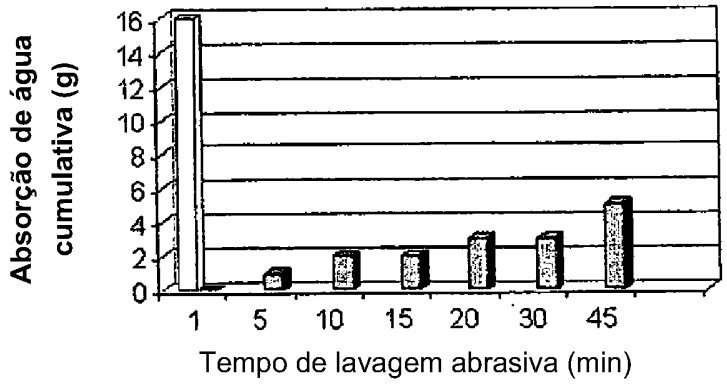
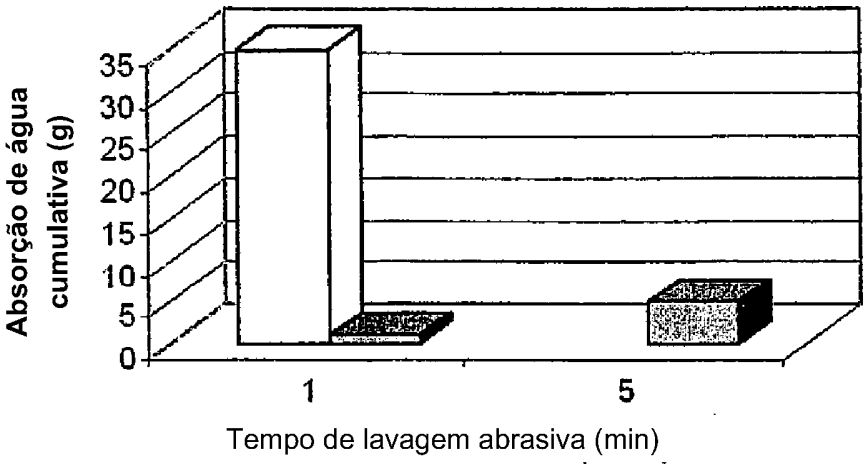


Figura 4

Figura 5


Absorção de água cumulativa (g)
35
30
25
20
15
10
5
0
1
5
Tempo de lavagem abrasiva (min)