



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107105824 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(21)申请号 201580068555.2

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

(22)申请日 2015.10.16

代理人 肖靖泉

(30)优先权数据

14189138.2 2014.10.16 EP

15186960.9 2015.09.25 EP

(51)Int.Cl.

A43D 95/06(2006.01)

A43D 95/12(2006.01)

B05D 1/00(2006.01)

B05D 3/04(2006.01)

B05D 5/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.06.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/074062 2015.10.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/059235 EN 2016.04.21

(71)申请人 欧洲等离子公司

地址 比利时奥德纳尔德

(72)发明人 F.勒盖恩 E.罗格

权利要求书3页 说明书29页 附图5页

(54)发明名称

具有改善的穿戴舒适度的鞋靴制品的制造
方法和根据该方法制造的鞋靴制品

(57)摘要

本发明涉及用水-和/或油-排斥性涂层通过
低压等离子体聚合涂覆工艺涂覆鞋靴制品的外
表面、内部表面和内表面的方法,其通过在所述
涂覆工艺之前将鞋靴制品脱气而进行。

1. 用水-和/或油-排斥性涂层通过低压等离子体聚合涂覆工艺涂覆鞋靴制品的外表面、内部表面和内表面的方法,其通过如下而进行:将鞋靴制品脱气,由此将所述鞋靴制品脱气到至多20毫托的脱气水平和/或由此将所述鞋靴制品在真空腔室中脱气直至所述真空腔室包括至多50毫托的脱气水平;之后进行涂覆工艺。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述脱气在真空腔室中通过如下而进行:

-将所述真空腔室抽气到设定的低压,该设定的低压优选地等于或高于涂覆工艺或任选的预处理步骤的设定的基准压力,和

-随后将所述真空腔室继续抽气设定的时间。

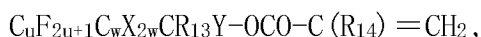
3. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述鞋靴制品包括具有施加到鞋帮的外表面的覆盖元件的鞋帮。

4. 根据前述权利要求任一项的方法,其中将所述鞋靴制品在真空腔室中脱气,所述方法包括在所述涂覆工艺之前测量所述真空腔室的脱气水平的步骤。

5. 根据前述权利要求任一项的方法,其中低压等离子体聚合之前是低压等离子体预处理步骤,优选地其中除气和预处理合并单个加工步骤中。

6. 根据前述权利要求任一项的方法,其包括在所述涂覆工艺之前遮蔽所述鞋靴制品的部分、在所述涂覆工艺之前移除所述鞋靴制品的部分、和/或通过所述涂覆工艺单独地涂覆所述鞋靴制品的部分之后将该部分组装到所述制品中。

7. 根据前述权利要求任一项的方法,其中低压等离子体聚合使用单体,该单体为



其中u为2-6,w为0-9,X和Y为H、F、Cl、Br或I, R_{13} 为H或烷基或取代的烷基、例如至少部分被卤素取代的烷基,且 R_{14} 为H或烷基或取代的烷基、例如至少部分被卤素取代的烷基。

8. 根据前述权利要求任一项的方法,其中低压等离子体聚合使用作为有机硅烷的单体,其中所述有机硅烷为:

$-\text{Y}_1-\text{X}-\text{Y}_2$,其中X为O或NH, Y_1 为 $-\text{Si}(\text{Y}_3)(\text{Y}_4)\text{Y}_5$ 且 Y_2 为 $-\text{Si}(\text{Y}_3')(\text{Y}_4')\text{Y}_5'$,其中 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_3' 、 Y_4' 和 Y_5' 各自独立地为H或最多10个碳原子的烷基;其中 Y_3 、 Y_4 和 Y_5 的至多一个为氢, Y_3' 、 Y_4' 和 Y_5' 的至多一个为氢;且碳原子的总数量不超过20;

-根据 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_q(\text{H})_{2-q}-\text{X}]_n$ 的环状的,其中n为2-10,其中q为0-2,和其中碳原子的总数量不超过20;

$-\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{Si}(\text{R}_2)(\text{R}_3)-\text{R}_4$,其中 R_1 为H或烷基、例如 $-\text{CH}_3$,和其中 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地为H、烷氧基 $-\text{O}-\text{Z}$ 或最多10个碳原子的烷基,其中Z优选地为 $-\text{C}_t\text{H}_{2t+1}$,其中t为1-10;

$-\text{R}_5-\text{Si}(\text{R}_6)(\text{R}_7)-\text{R}_8$,其中 R_5 为H或烷基、例如 $-\text{CH}_3$,和其中 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地为H、烷氧基 $-\text{O}-\text{Z}$ 或最多10个碳原子的烷基,其中Z优选为 $-\text{C}_t\text{H}_{2t+1}$,其中t为1-10;或

$-\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_9)\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})-\text{R}_{12}$,其中 R_9 为H或烷基、例如 $-\text{CH}_3$,其中p为0-10,和其中 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地为H、烷氧基 $-\text{O}-\text{Z}$ 或最多10个碳原子的烷基,其中Z优选为 $-\text{C}_t\text{H}_{2t+1}$,其中t为1-10。

9. 用于用水-和/或油-排斥性涂层通过低压等离子体聚合涂覆工艺涂覆的脱气的鞋靴制品,所述脱气的鞋靴制品包括外表面、内表面和内部表面,所述脱气的鞋靴制品包括至多20毫托的脱气水平和/或所述鞋靴制品安置在装载有大量鞋靴制品的真空腔室中,所述真空腔室包括至多50毫托的脱气水平,优选地所述鞋靴制品包括任选地具有施加到鞋帮的外

表面的覆盖元件的鞋帮。

10. 鞋靴制品,其包括通过根据权利要求1-8任一项的低压等离子体聚合涂覆方法施加的水-和/或油-排斥性涂层,所述涂层施加在所述鞋靴制品的鞋帮的外表面上、以及所述鞋靴制品的内部表面和内表面上。

11. 根据权利要求10的鞋靴制品,所述鞋靴制品包括为该鞋靴制品在未涂覆时的干燥时间的至多10%的干燥时间。

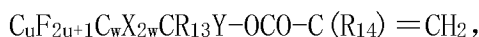
12. 根据权利要求10或11任一项的鞋靴制品,所述鞋靴制品包括为该鞋靴制品在未涂覆时的直接重量增加的至多20%的直接重量增加。

13. 根据权利要求10-12任一项的鞋靴制品,所述鞋靴制品包括为该鞋靴制品在未涂覆时的喷淋干燥时间的至多10%的喷淋干燥时间。

14. 根据权利要求10-13任一项的鞋靴制品,所述鞋靴制品包括为该鞋靴制品在未涂覆时的喷淋直接重量增加的至多25%的喷淋直接重量增加。

15. 通过低压等离子体聚合涂覆工艺获得选择性涂覆的鞋靴制品的方法,其包括:在所述涂覆工艺之前遮蔽所述鞋靴制品的部分、在所述涂覆工艺之前移除所述鞋靴制品的部分、和/或通过所述涂覆工艺单独地涂覆所述鞋靴制品的部分之后将该部分组装在所述制品中。

16. 通过低压等离子体聚合涂覆对鞋靴制品进行涂覆的方法,其中所述低压等离子体聚合使用单体,该单体为



其中u为2-6,w为0-9,X和Y为H、F、Cl、Br或I,R₁₃为H或烷基或取代的烷基例如至少部分被卤素取代的烷基,且R₁₄为H或烷基或取代的烷基例如至少部分被卤素取代的烷基。

17. 通过低压等离子体聚合涂覆对鞋靴制品进行涂覆的方法,其中所述低压等离子体聚合使用作为有机硅烷的单体,其中所述有机硅烷为:

-Y₁-X-Y₂,其中X为O或NH,Y₁为-Si(Y₃)(Y₄)Y₅且Y₂为Si(Y_{3'})(Y_{4'})Y_{5'},其中Y₃、Y₄、Y₅、Y_{3'}、Y_{4'}和Y_{5'}各自独立地为H或最多10个碳原子的烷基;其中Y₃、Y₄和Y₅的至多一个为氢,Y_{3'}、Y_{4'}和Y_{5'}的至多一个为氢;且碳原子的总数量不超过20;

-根据-[Si(CH₃)_q(H)_{2-q}-X]_n-的环状的,其中n为2-10,其中q为0-2,和其中碳原子的总数量不超过20;

-CH₂=C(R₁)-Si(R₂)(R₃)-R₄,其中R₁为H或烷基、例如-CH₃,和其中R₂、R₃和R₄各自独立地为H、烷氧基-O-Z或最多10个碳原子的烷基,其中Z优选地为-C_tH_{2t+1},其中t为1-10;

-R₅-Si(R₆)(R₇)-R₈,其中R₅为H或烷基、例如-CH₃,和其中R₆、R₇和R₈各自独立地为H、烷氧基-O-Z或最多10个碳原子的烷基,其中Z优选地为-C_tH_{2t+1},其中t为1-10;或

-CH₂=C(R₉)C(O)-O-(CH₂)_p-Si(R₁₀)(R₁₁)-R₁₂,其中R₉为H或烷基、例如-CH₃,其中p为0-10,和其中R₁₀、R₁₁和R₁₂各自独立地为H、烷氧基-O-Z或最多10个碳原子的烷基,其中Z优选地为-C_tH_{2t+1},其中t为1-10,

任选地其中借助载气将有机硅烷单体引入到等离子体腔室以点燃等离子体,和其中载气的流量为单体的流量的约1%-50%。

18. 用于鞋靴制品的高载量涂覆的低压等离子体聚合涂覆设备,其包括至少两对电极,每对包括接地电极和射频(RF)电极,其用于诱导等离子体和用于将等离子体聚合的涂层施

加到可被放置在一对接地电极和RF电极之间的鞋靴制品上,其中一对接地电极和RF电极之间的距离大于50mm且小于500mm,和其中第一对的接地电极和第二对的RF电极之间的距离大于1mm且小于50mm,优选地所述设备包括在各电极对之间中的沟槽,所述沟槽优选地包括用于将一个或多个样品支架放置在可变或不同位置处的手段,更优选地所述设备包括用于支持待涂覆的鞋靴制品或鞋靴制品的部分的插入到所述沟槽中的一个或多个样品支架。

具有改善的穿戴舒适度的鞋靴制品的制造方法和根据该方法制造的鞋靴制品

技术领域

[0001] 本发明涉及鞋靴制品(item of footwear),其对于穿戴者具有改善的舒适度,例如进入到制成鞋靴的织物材料中的液体吸入(吸收,uptake)的减少,导致使用期间重量增加的减少和快速干燥效果,以及例如保持穿戴者的脚(foot)干燥。快速干燥效果对于跑步和水上运动(water sport)具有明显的益处。当在较冷或湿的环境例如徒步、滑雪、登山等中使用,干燥的织物材料还将防止脚变凉和变潮(damp)。本发明还涉及制造这样的鞋靴制品的创新性方法。

背景技术

[0002] 鞋靴产业是大型产业。在世界范围内生产和销售用于很多应用的鞋靴。对于每种应用,鞋靴的构造和设计可不同。而且用于制造鞋靴制品的材料可不同。

[0003] 例如,运动鞋需要是轻的和透气性的,且具有快速干燥性质以使汗液和水分调节最佳,且常常由合成材料和多孔结构体制成。在使用运动鞋靴时,由于水吸取(take up)而引起的重量增加是高度不想要的。还需要透气性以避免潮和湿的脚,因为这增大皮肤与短袜(sock)和鞋子的摩擦,导致在脚的摩擦点处的疼痛和水疱。

[0004] 用于水上运动的运动鞋需要具有在使用之后的快速干燥效果和在使用期间减少的重量增加以使穿戴者的舒适度最佳,因为脚保持干燥并且鞋靴不因被水所饱和而变重。在减少水的吸收方面的减少的重量增加和快速干燥效果在海上的水上运动中特别有益,因为盐水在干燥时趋于在鞋靴制品上留下污迹(stain)。当较少或没有水被吸收时,干燥污迹不会出现。

[0005] 用于个人保护装备的鞋靴需要是液体排斥性的和抵抗性的以避免有害液体的渗透,且常常具有加固物(增强物,reinforcement)以保护脚免遭伤害。

[0006] 用于徒步、滑雪和登山的鞋靴需要是尽可能防水的,以减少水进入到制成鞋靴的织物材料中,因为潮湿的鞋靴可导致湿或潮的脚,并且在寒冷的条件下还导致冰冷的脚。

[0007] 时尚的鞋靴全是关于设计和穿戴者舒适度的。该类型的鞋靴可由大范围的材料制成。穿戴者舒适度由终端消费者按照如下进行评价:穿戴时的支撑(support when worn)、透气性、干燥且温暖而非潮或湿的脚、轻重量、和保护免遭污迹。例如,当在雪、雨中或在沙滩上行走时,所吸收的水可在干燥之后留下污迹。

[0008] 若干文献描述了保持脚干燥免遭大气中的湿气、水分和雨水的影响的方式。其它文献描述了减少鞋靴在使用例如跑步、徒步等期间的重量增加的方式。

[0009] EP0263665描述了防水的、水蒸气渗透性织物构造,其中将防水的且水蒸气渗透性的多孔PTFE薄膜(membrane)层压到由聚酯(PES)、聚酰胺(PA,尼龙)等制成的不防水的织物构造。该结构体可用于帽子和鞋子。当用在鞋子中时,所述不防水的织物构造为外部(外,outer)结构体,并且所述薄膜在内侧(内部,inside)上和对于终端用户不可见。包括该结构体的鞋靴将保持脚干燥。但是另一方面,外部织物是不防水的,且可吸取液体、水、雨水等,

并且增加重量。此外,当该外部织物潮湿时,其在使用期间可导致脚变凉,尤其是在较冷的环境中。

[0010] JPH0670804 (A) 描述了使用放置在鞋靴制品内部的防水的、水蒸气渗透性袋状或短袜状结构体以保护脚免遭变湿。该袋状结构体为聚氨酯树脂膜(film)或薄膜和保护性织物的层压体。该袋状结构体在鞋靴制品内具有固定位置。JPH0759604 (A) 描述了类似的袋状结构体,但是其可从鞋靴移除以进行洗涤、干燥等。外部织物可为不防水的,并且可吸取液体和湿气,且增加重量。此外,渗透外部结构体的液体可在袋状结构体和外部织物之间的空间中积聚,这可在使用期间导致脚变凉、尤其是在较冷的环境中。这样的薄膜的透气性为了保证足够的防水性而受到限制。受限的透气性将减少热量和湿气从脚释放到外部(外侧, outside)。

[0011] US6065227描述了包括在鞋靴的鞋帮(上部, upper)部的内侧上的防水薄膜衬里的鞋靴制品。下部、鞋帮部和内衬里通过穿过防水衬里的缝线接合在一起。所述缝线用防水带密封。根据US6065227的鞋靴将保持脚干燥。另一方面,外部材料可吸取液体、水等,并且可增加重量。此外,当该外部材料潮湿时,其可在使用期间导致脚变凉、尤其是在较冷的环境中和尤其是在皮革作为外部材料的情况下,因为湿的皮革具有冷的触感。薄膜衬里和缝线的组合将限制鞋靴的透气性,这将减少热量和湿气从脚释放到外部。

[0012] W02007/007369描述了包括这样的防水薄膜衬里的鞋靴:所述防水薄膜衬里被安置在鞋靴制品的内部并且胶合到鞋靴的外部织物。制造工艺相当复杂,并且需要适合的防水胶粘剂。包括该结构体的鞋靴将保持脚干燥。但是另一方面,所述外部织物是不防水的,且可吸取液体、水、雨水等,并且增加重量。此外,当该外部织物潮湿时,其在使用期间可导致脚变凉、尤其是在较冷的环境中和尤其是当外部材料为皮革时,因为湿的皮革具有冷的触感。薄膜衬里和缝线的组合将限制所述鞋靴的透气性,这将减少热量和湿气从脚释放到外部。

[0013] W02007083124描述了通过低压等离子体聚合将涂层沉积到一件时尚衣物、衣物辅件(例如鞋子)等的表面上的方法。这里解决的技术问题是保护免遭液体的污染、以及防臭性和颜色牢固性。将所述涂层沉积到材料的表面以在大多数正常环境中减少液体的进入。该文献没有记载保持脚干燥和防止脚变凉。此外,该文献没有提供关于如何能向外表面(outer surface)、内表面(inner surface)和内部表面(internal surface)提供水和/或油排斥性涂层的任何指示。实际上,该文献未披露经处理的制品可包括内表面、外表面和内部表面。此外,该文献未披露鞋靴制品需要在涂覆工艺之前经受脱气以获得在外表面、内表面和内部表面上的具有优异且均匀的水-和/或油排斥性性质的涂层。特此注意的是,将装有例如鞋子的真空腔室抽气到基准压力(底压, base pressure)不论如何都不意味着鞋子或真空腔室在进行等离子体涂覆工艺之前达到特定的脱气水平。我们在本文中稍后参照实施例以证明在进行等离子体聚合工艺之前将具有内表面、外表面和内部表面的鞋子脱气的效果。

[0014] W02009056809描述了在使用期间减少水随时间渗透的方法。借助低压等离子体聚合将保护性涂层沉积到鞋靴或构造的鞋帮的表面上。所述涂层据说对于在使用期间减少水随时间的渗透是耐久的且防水的,同时鞋靴的透气性得以保持。尽管减少了水的渗透,但是该文献没有记载保持脚干燥和防止脚变凉。此外,该文献未提供关于如何能向外表面、内表

面和内部表面提供水和/或油排斥性涂层的任何指示。实际上,该文献未披露经处理的制品可包括内表面、外表面和内部表面。此外,该文献未披露鞋靴制品需要在涂覆工艺之前经受脱气以获得在外表面、内表面和内部表面上的具有优异且均匀的水-和/或油排斥性性质的涂层。特此注意的是,将装有例如鞋子的真空腔室抽气到基准压力不论如何都不意味着鞋子或真空腔室在进行等离子体涂覆工艺之前达到特定的脱气水平。我们在本文中稍后参照实施例以证明在进行等离子体聚合工艺之前将具有内表面、外表面和内部表面的鞋子脱气的效果。

[0015] W02009010741描述了借助低压等离子体聚合向鞋靴制品提供液体排斥性涂层的方法。将所述涂层沉积到包括扣件(紧固件,fastener)、系带(鞋带,lace)、拉链等的完整制品上以在使用期间减少液体的吸入,从而减少鞋靴在使用期间的重量增加。该文献没有记载涂覆的鞋靴制品的透气性、和保持脚干燥以及防止脚变凉。此外,该文献未提供关于如何能向外表面、内表面和内部表面提供水和/或油排斥性涂层的任何指示。实际上,该文献未披露经处理的制品可包括内表面、外表面和内部表面。此外,该文献未披露鞋靴制品在涂覆工艺之前需要经历脱气以获得在外表面、内表面和内部表面上的具有优异且均匀的水-和/或油排斥性性质的涂层。特此注意的是,将装有例如鞋子的真空腔室抽气到基准压力不论如何都不意味着鞋子或真空腔室在进行等离子体涂覆工艺之前达到特定的脱气水平。我们在本文中稍后参照实施例以证明在进行等离子体聚合工艺之前将具有内表面、外表面和内部表面的鞋子脱气的效果。

[0016] 文献GB 2454242 A披露了保持制品的摩擦系数同时增强其油和/或水排斥性性质的方法,该方法包括通过电离或活化技术在其上形成油或水排斥性涂层或表面改性。所述制品可经历等离子体聚合以在其上的表面上形成聚合物层。该文献未提供关于如何能向外表面、内表面和内部表面提供水和/或油排斥性涂层的任何指示。实际上,该文献未披露经处理的制品可包括内表面、外表面和内部表面。此外,该文献未披露鞋靴制品在涂覆工艺之前需要经历脱气以获得在外表面、内表面和内部表面上的具有优异且均匀的水-和/或油排斥性性质的涂层。特此注意的是,将装有例如鞋子的真空腔室抽气到基准压力不论如何都不意味着鞋子或真空腔室在进行等离子体涂覆工艺之前达到特定的脱气水平。我们在本文中稍后参照实施例以证明在进行等离子体聚合工艺之前将具有内表面、外表面和内部表面的鞋子脱气的效果。

[0017] W02009010738描述了具有液体排斥性涂层和液体吸收性脚支撑脚垫的鞋靴制品的制造方法。借助低压等离子体沉积将液体排斥性涂层沉积到鞋靴制品的表面的至少部分上。液体吸收性脚垫或内底在涂覆沉积之后放置在鞋靴内部以吸收汗液,该汗液然后通过鞋靴的外部织物除去。该文献建议为了使穿戴者的舒适度最佳而推荐吸水性内侧和疏水性外侧。这里解决的技术问题是如何能从内到外地保持脚干燥。然而,该文献没有记载减少重量增加、保持脚干燥免受来自外部的液体、和防止脚由于潮湿的外部织物而变凉。更具体地,该文献中披露的方法未防止鞋靴本身的织物吸取来自穿戴者的脚的汗液,即来自脚的汗液可被鞋靴制品的鞋帮的织物从内侧吸收,因为W02009010738的方法似乎未保证在鞋靴制品直到该制品的鞋尖(顶端,tip)的内表面上有基本上为水-和/或油-排斥性的涂层。汗液还被液体吸收性鞋垫或内底所吸收。W02009010738的方法也未导致内部表面的涂覆。

[0018] 这种汗液的吸入具有很多缺点,其包括以下:

[0019] -在使用期间脚可与湿的织物和湿的内底接触。随着湿气被吸收到整个织物中,它极接近于外表面并且可快速变凉,导致穿戴者湿冷的感觉,其由于汗液的高热容量而保持存在长的时间。作为进一步的结果,过多的汗液无法蒸发而是冷却下来并且作为冷的液体层留在穿戴者的脚上。

[0020] -从内部向外部渗透织物的汗液蒸气可冷凝并且逐渐被织物的内部表面所吸收。由于织物的外面(exterior)被涂覆,该涂层将防止冷凝的汗液蒸气离开鞋靴制品。结果,所述织物可快速冷却,导致穿戴者湿冷的感觉。

[0021] -不期望的臭味在鞋靴制品中较长期地保持存在,因为织物中和特别是内底中的汗液不容易气化;

[0022] -由水分引起的重量增加只是慢下来,但是仍然存在:无论鞋靴是由于来自外侧的水的吸入或由于来自内侧的汗液吸入而增加重量,总之鞋帮的织物在内部表面逐渐被液体饱和,其只能非常缓慢地蒸发。

[0023] 此外,施加到鞋靴制品的外表面的涂层更易磨损(wear and tear)。

[0024] 尽管以上现有技术文献提供了对于单一问题-即,或者保持脚干燥免受液体、水和大气中的湿气,或者减少鞋子的来自外部的重量增加-的解决方案,但是所有现有技术文献都不能在一个方案中解决多个技术问题。然而,终端消费者正寻求这样的鞋靴:其在使用期间不增加重量、保持脚干燥、并且具有保持干燥以防止脚变凉的外部织物。

[0025] 本申请通过提供如下方法对前述的现有技术文献进行改进:所述方法令人惊讶地在单个方法中一并解决了这些技术问题。这相对于现有技术是非显而易见的,因为现有技术的用于保持脚干燥的方案限制鞋靴制品的透气性,并且现有技术的用于减少重量增加的方案未提供用于保持脚干燥的方案,因为只有鞋靴制品的鞋帮材料的外表面接受涂覆。这两个现有技术方案的组合将导致具有有限的透气性的鞋靴制品,其不会提供对于在内侧上产生的汗液的方案。此外,由于只有鞋靴制品的鞋帮材料的外表面将被涂覆,水进入未最大程度地减少,因为鞋帮材料的内侧未被保护以防液体。

[0026] 用根据本发明的方法解决的技术问题为:

[0027] -保持脚干燥以免遭外部液体,例如雨水和雪等;

[0028] -保持鞋靴制品的透气性,并且保持脚干燥以免遭在使用时在内部产生的汗液;

[0029] -通过所得的快速干燥效果而减少在使用期间由于液体在鞋靴的鞋帮材料的整个厚度中的吸入而引起的鞋帮材料的重量增加;

[0030] -防止脚变凉;

[0031] -保证蒸发的汗液不在鞋靴制品的内部表面例如鞋靴制品的织物、网孔或泡沫的内部表面上冷凝,从而防止液体汗液被鞋靴制品所吸收并且因此减少重量增加。

发明内容

[0032] 本申请通过提供由外向内选择性地涂覆鞋靴的方法来解决以上提到的技术问题,其中涂层不仅沉积在外部材料-织物、网孔、开孔泡沫,还有丝绒(velour)、皮革等-的表面上,而且完全渗透外部材料的结构体,使得所述涂层沉积在材料-例如在装饰物和加固用塑料结构体下面的织物材料-的内部表面上并且也沉积到鞋靴的内侧上,和由此所述涂层的特性、特别是油-和/或水排斥性对于内表面、外表面和内部表面是基本均匀的。结果,用本

发明的方法获得的涂层比用现有技术中的技术获得的涂层持续得更长。

附图说明

[0033] 图1显示根据本发明的低压等离子体装置的实例的正视图。该低压等离子体系统具有1836升的体积并且设计成容纳最多40-60双鞋靴。

[0034] 图2说明作为擦拭周期(rubbing cycle)的数量的函数的水接触角。

[0035] 图3说明在浸没试验之后的重量对比。

[0036] 图4说明在浸没之后的泡沫结构体的干燥时间。

[0037] 图5说明人造毛皮(A4-片材)的干燥时间。

[0038] 图6显示水蒸气渗透性结果。

[0039] 图7显示空气渗透性结果。

[0040] 图8从左向右显示:未处理的,等离子体涂覆的,常规涂覆的。

[0041] 图9显示未涂覆的和涂覆的6种不同类型的运动鞋的鞋靴喷淋试验结果。

[0042] 图10显示涂层的耐久性,其通过显示6种不同类型的运动鞋试验最多重复45次的鞋靴喷淋试验结果进行。

[0043] 图11显示涂层的耐久性,其通过显示未涂覆的、涂覆的、和涂覆的+现场试验的跑步用鞋靴的鞋靴喷淋试验结果进行。

具体实施方式

[0044] 正如本文使用的,以下术语具有以下含义:

[0045] 本文使用的“一种(个)(a,an)”和“该(所述)”指的是单数和复数指示物两者,除非上下文另外明确规定。举例来说,“一个隔间”指的是一个或多于一个隔间。

[0046] 本文中在提及可测量的值例如参数、量、持续时间等时使用的“约”意图涵盖为所述值的或偏离所述值的 $\pm 20\%$ 或更小、优选地 $\pm 10\%$ 或更小、更优选地 $\pm 5\%$ 或更小、甚至更优选地 $\pm 1\%$ 或更小和还更优选地 $\pm 0.1\%$ 或更小的波动(变化, variation),只要这样的波动对于在所公开的发明中实施是适当的。然而,应理解修饰词“约”所指的本身也被具体地公开。

[0047] 本文使用的“包含”和“由...构成(comprised of)”是与“包括”或“含有”同义的,并且是包含性或开放式术语,其规定随后的例如组件的存在而且不排除或排斥另外的未列举的本领域已知的或其中披露的组件、特征、元件、构件、或步骤的存在。

[0048] 通过端点进行的数值范围的列举包括囊括在该范围内的所有的数和部分以及所列举的端点。

[0049] 除非另外定义,此处和整个说明书中的措辞“重量%”(重量百分比)指的是各组分基于制剂(配方)的总重量的相对重量。

[0050] 本文使用的“鞋靴”或“鞋靴制品”例如“鞋子”描述穿在脚上的产品。鞋靴制品可包括容易识别的部分,例如鞋底、外底、内底、鞋帮、扣件例如毛圈-和-钩(loop-and-hook)型扣件如Velcro®或系带、装饰物、针脚(stitch)、加固物等。通过不同方法将所述部分组装在鞋靴制品中,所述方法包括用于永久或半永久组装的方法例如二次成型(overmouling)、胶合和缝合,或用于可松开的组装的方法例如“系带”。在本发明的上下文中,鞋靴制品可指的

是完整的鞋靴制品-其包括扣件、系带、外底、内底、装饰物、针脚、加固物等-或者在不对一个或多个区域进行涂覆的情况下,指的是其中这被清楚地提及的完整制品的部分或子组装件(subassembly)。在本发明的优选实施方式中,所述鞋靴制品包括至少部分透气性的、即对于至少水蒸气和/或蒸发的汗液和优选地还有空气可渗透的组件,例如织物、网孔和/或泡沫,和/或所述鞋靴制品包括能够吸收液体、特别是水或汗液和/或对于液体、特别是水或汗液可渗透的组件。这样的鞋靴制品的非限制性实例为:运动鞋、用于水上运动的运动鞋例如湿式潜水服鞋靴或包括鞋靴的湿式潜水服、用于个人保护装备的鞋靴、用于徒步的鞋靴、用于滑雪和登山的鞋靴、时尚鞋靴、鞋子、靴子、凉鞋、封闭鞋(closed shoe)、开口鞋(open shoe)等。

[0051] 本文使用的术语“内表面”指的是鞋靴制品在内侧上的表面,其可与或者拟与穿戴者的脚接触。本文使用的术语“外表面”指的是与外部环境直接接触的鞋靴制品的表面。术语“内部表面”指的是未直接暴露于穿戴者的脚或外部环境的表面。内部表面的实例为在鞋帮的织物和附着到鞋帮的内表面或外表面的装饰物或加固物之间中的表面,存在于所述织物内的表面例如所述织物的孔的侧表面或由鞋帮或鞋底内的开孔、例如在鞋靴制品的构造中加工的泡沫材料(例如待用于鞋靴制品的鞋舌的泡沫材料)的开孔限定的表面。

[0052] 本文使用的术语“除气”和“脱气”可互换地使用,并且指的是除去气体和液体、在本文的上下文中更具体地除去来自鞋靴制品或其部分的污染物、气体和液体以保证在涂层和制品的内部表面的至少部分且优选地全部之间的良好的粘附的工艺。

[0053] 本发明通过提供用水-和/或油-排斥性涂层由外向内选择性地涂覆鞋靴的方法解决以上提到的技术问题,其中所述涂层不仅沉积在外部材料-织物、网孔、开孔泡沫,还有丝绒、皮革等-的表面上,而且渗透外部材料的结构体使得所述涂层沉积在材料的内部表面上并且也沉积在鞋靴的内侧上。所述水-和/或油排斥性涂层借助低压等离子体聚合进行沉积。

[0054] 与似乎例如通过使用亲水性液体吸收内底的导向鞋靴的亲水性内侧以进行水分调节的现有技术相反,本发明保证涂覆的鞋靴材料的足够透气性以排除对于亲水性内侧的需要。

[0055] 选择性涂覆某些区域的优点在于,其容许以最佳的方式保护所述鞋靴。申请人意外地发现涂覆鞋靴的某些区域或部分在一些情况下是不需要的、并且有时甚至是不利的。

[0056] 申请人已经发现,通过根据本发明的方法,可从外侧到内部表面在整个所述鞋靴的全部鞋帮材料上沉积水和/或油排斥性涂层。申请人已经意外地发现这容许在覆盖有装饰性和/或功能性塑料带和部分(例如用于穿戴者脚踝和脚跟的加固物、或用于鞋靴销售者的标识或商标名称)的鞋帮材料上沉积涂层。这是本发明和方法的预料不到的结果,因为装饰性和/或功能性塑料带覆盖鞋靴制品由其制成的鞋帮材料的外表面的部分表面,使得该覆盖的表面未直接暴露于等离子体。

[0057] 结果,根据本发明的方法的优点在于,不仅鞋帮织物的直接暴露于等离子体的表面被涂覆,而且经遮蔽而未直接暴露于等离子体的鞋帮材料也将被涂覆。这是相对于现有技术的明显改善,并且高度有助于在使用期间减少水的进入和由此随时间的重量增加以及快速干燥效果,因为一旦外表面上的涂层受到损坏,内部表面和内表面仍然是涂覆的并且防止液体通过毛细效应吸入。此外,涂覆的内部表面和内表面还排除使用现有技术的液体

排斥性薄膜,使得通过本发明的方法还维持所述鞋靴制品的透气性。

[0058] 本发明的第一方面是提供在鞋靴上获得水和/或油排斥性涂层,以保持脚干燥并同时减少鞋靴制品由其制成的材料的重量增加、缩短干燥时间(所谓的“快速干燥效果”)、和维持所述材料的透气性的方法,其中所述涂层借助低压等离子体聚合选择性地沉积。

[0059] 本发明的第二方面是提供在鞋靴上获得水和/或油排斥性涂层以保持脚干燥并同时减少鞋靴制品由其制成的材料的重量增加、缩短干燥时间(所谓的“快速干燥效果”)、和维持所述材料的透气性的方法,其中所述涂层借助低压等离子体聚合从所述材料的外侧向所述材料的内部表面沉积到整个材料上,使得所述鞋靴的被装饰性和/或功能性塑料带覆盖的鞋帮材料也接受低压等离子体涂覆以改善抵抗液体进入的保护。

[0060] 本发明的第三方面是提供具有水和/或油排斥性涂层的鞋靴制品,其保持脚干燥并同时减少鞋靴制品由其制成的材料的重量增加、缩短干燥时间(所谓的“快速干燥效果”)、和维持所述材料的透气性,其中所述涂层借助低压等离子体聚合从外侧向所述材料的内部表面选择性地沉积到整个材料上,使得所述鞋靴的被装饰性和/或功能性塑料带覆盖的鞋帮材料也接受低压等离子体涂覆以改善抵抗液体进入的保护。

[0061] 本发明的第四方面是提供水和/或油排斥性涂层,其借助低压等离子体聚合从外侧向所述材料的内部表面选择性地沉积到整个材料上,使得鞋靴的被装饰性和/或功能性塑料带覆盖的鞋帮材料也接受低压等离子体涂覆以改善抵抗液体进入的保护,其中所述涂层减少鞋靴制品由其制成的材料的重量增加、缩短鞋靴的干燥时间(所谓的“快速干燥效果”)、和维持所述材料的透气性并且保持脚干燥。

[0062] 申请人已经发现,为了在保持脚干燥、减少鞋靴材料的水吸入以降低重量增加、缩短干燥时间和脚不因潮湿的材料而变凉方面获得最佳保护,将涂层选择性地沉积是有利的。选择性涂覆可通过如下而完成:防止涂层沉积到一个或多个区域或组件上、或者在涂覆之前将一个或多个组件从鞋靴制品移除。为了使结果最佳所移除的组件可在单独的过程(工艺)中接受涂覆,或者在当涂覆所述组件时对于性能没有益处或甚至具有负面影响的情况下可不进行涂覆。

[0063] 申请人已经进一步开发出这样的方法,由该方法将涂层由外向内沉积到整个材料(鞋靴由其制成)上,而不是像现有技术文献中那样涂覆外表面。申请人已经意外地发现,通过涂覆不仅鞋靴材料的外表面,而且也涂覆内表面,所述材料的透气性未受影响,并同时进一步降低在使用期间的重量增加和在使用之后的干燥时间(所谓的“快速干燥效果”)并且保护所述鞋靴材料免遭变湿,其保持脚干燥和暖和-湿的或潮湿的鞋靴材料可导致冰凉脚。此外,根据本发明的涂覆方法容许将涂层还沉积到所述鞋靴的被覆盖元件例如装饰性和/或功能性塑料带、针脚、印记(print)、商标名称的印刷物(printing)所覆盖的鞋帮材料上、接受低压等离子体涂覆以改善抵抗液体进入的保护。

[0064] 在根据本发明的第一实施方式中,选择性涂覆通过在没有系带或其它类型的扣件的情况下涂覆鞋靴制品使得并非整个鞋靴制品在同一加工步骤中接受涂覆而完成。在制造中,这可通过对不具有扣件或系带的鞋靴制品的子组装件进行涂覆步骤,之后进行将扣件和系带放置到鞋靴上的加工步骤而完成。替代地,这可通过在进行低压等离子体聚合工艺之前移除扣件或系带而实现。

[0065] 优选地,当使用系带时,将所述系带在单独的过程中、例如在为了高的产量而设计

成包含很多系带的不同加工腔室中进行涂覆。申请人已经意外地发现,用于涂覆系带和用于涂覆鞋靴制品(不具有系带)的最佳工艺可不同,因为所使用的材料具有不同的结构。系带趋于是坚韧的并且在横截面上是圆形的。此外,申请人已经意外地发现,当将系带单独地涂覆时,等离子体可更容易地接近鞋子中的系带放入其中的开口和周围材料例如鞋舌,并且因此将以更好、更均匀的方式进行涂覆。

[0066] 除了系带之外的扣件是否在单独的过程中进行涂覆取决于扣件的类型。

[0067] 申请人已经意外地发现,对于钩-和-毛圈型的扣件,在施加涂层方面不存在优势。当钩-和-毛圈型的扣件暴露于等离子体并且具有液体排斥性涂层时,所述扣件的粘住效果减弱,其导致鞋靴制品较难以封闭并且穿戴较不舒适。

[0068] 优选地,根据本发明的选择性涂覆方法可通过如下而防止水-和/或油排斥性纳米涂层(nanocoating)沉积在钩-和-毛圈型扣件上:将涂层沉积在鞋靴制品的子组件上,之后将钩-和-毛圈扣件缝合到鞋靴的鞋帮材料上。

[0069] 替代地,根据本发明的选择性涂覆方法可通过将涂层沉积到其中遮蔽钩-和-毛圈扣件以免受等离子体的鞋靴制品上而防止水-和/或油排斥性纳米涂层沉积到钩-和-毛圈型扣件上。

[0070] 优选地,钩-和-毛圈扣件的遮蔽用容许完美地遮蔽以免暴露于等离子体的非纺织材料实现。优选地,柔性塑料带、或另一类型的胶粘带、或纸可用于防止扣件接受水和/或油排斥性纳米涂层。

[0071] 在本发明的第二实施方式中,选择性涂覆通过涂覆其中将鞋靴制品的外底遮蔽以防止其接受所述涂覆的鞋靴制品而完成。

[0072] 优选地,这可通过在将外底连接或模塑到鞋帮纺织材料之前涂覆鞋靴制品的鞋帮纺织材料在制造过程中完成。

[0073] 替代地,这可通过在涂覆聚合之前覆盖鞋靴的外底、例如通过将鞋子放于在等离子体腔室中容纳鞋子的专门设计的盘中而完成,其中所述盘被设计成防止外底暴露于等离子体。替代地,这可通过将遮蔽材料、例如带或塑料结构体放置到外底上以防止暴露于等离子体而完成。

[0074] 申请人已经意外地发现,不涂覆鞋靴制品的外底是有利的,因为用在本发明中的涂层趋于为低摩擦涂层。一旦鞋靴制品的外底被涂覆,低摩擦涂层可导致滑溜的鞋子,其在一些情形中例如在光滑的地板上可为危险的。

[0075] 在根据本发明的第三实施方式中,将涂层由外到内沉积到整个鞋靴的鞋帮由其制成的材料上,使得所述涂层不仅存在于所述材料的外表面处,而且存在于鞋靴制品的内部表面和内侧处。

[0076] 申请人已经意外地发现,用这种方式纳米涂层还沉积到鞋靴的被装饰性和/或功能性塑料带覆盖的鞋帮材料上,例如在其中需要加固物来改善穿戴者的舒适度的区域例如脚踝处。

[0077] 优选地,鞋靴制品由其制成的鞋帮织物或材料不仅在所述织物或材料的外表面处而且在整个全部鞋帮材料上具有纳米涂层。

[0078] 结果,这高度有助于减少水的进入、由此在使用期间随时间的重量增加和在使用之后鞋靴的干燥时间(所谓的“快速干燥效果”),因为一旦外表面上的涂层受到损坏,内部

表面和内表面仍是涂覆的并且防止液体通过毛细作用的吸入。此外,涂覆的内部表面和内表面也排除现有技术的液体排斥性薄膜的使用,使得通过本发明的方法还维持鞋靴制品的透气性。结果,这还保持脚干燥,并且因为鞋靴的材料不会变潮湿或变湿,这不会导致冰冷的脚,因此增加穿戴者的舒适度。

[0079] 此外,申请人已经意外地发现,与保持脚干燥但是具有有限的透气性的薄膜相反,将鞋靴制品由其制成的材料涂覆在整个其结构体中使得涂层(涂料)沉积到芯(core)中、沉积到内部表面上对于鞋靴制品的透气性不具有负面影响。

[0080] 纳米涂层的厚度在纳米范围内、典型地为10-1000nm,其小于用于制造鞋靴制品的纺织的、针织的、或甚至非纺织的织物、网状物或3D-泡沫结构体中的开口的平均尺寸。所沉积的涂层覆盖单根纤维和纱线而不会堵塞所述织物、网状物或泡沫中的开口。

[0081] 借助低压等离子体聚合工艺将水和/或油排斥性保护性纳米涂层选择性沉积并且沉积到鞋靴制品由其制成的材料的芯中。

[0082] 本发明涉及用于鞋靴制品的高载量涂覆的低压等离子体聚合涂覆设备。这样的低压等离子体聚合涂覆设备包括等离子体聚合涂覆工艺可在其中进行的真空腔室。

[0083] 更具体地,本发明涉及用于鞋靴制品的高载量涂覆的低压等离子体聚合涂覆设备,其包括至少两对电极,每对包括接地电极和射频(RF)电极,其用于诱导等离子体且用于将等离子体聚合的涂层施加到鞋靴制品上,所述鞋靴制品可放置在每对接地电极和RF电极之间中,其中第一电极对的接地电极和第二对的RF电极之间的距离大于1mm且小于50mm。同一对的两个电极之间的距离优选地大于50mm、更优选地大于100mm且优选地小于500mm、更优选地小于250mm。

[0084] 本发明还涉及用于鞋靴制品的高载量涂覆的低压等离子体聚合涂覆设备,所述设备配置成进行在本文中所披露的方法,优选地设备包括至少两对电极,如这之前或在本文中进一步所讨论的。

[0085] 图1显示根据本发明的方法可在其中进行的根据本发明的低压等离子体装置的实施方式。等离子体腔室具有18361的体积,并且具有以竖直方式安置的射频电极10和接地电极11,其在较宽的空间内产生有利的等离子体,所谓的“沟槽”12在所述电极之间。

[0086] 优选地,至少一个射频电极10和相邻电极对的一个接地电极11彼此靠近地安置,其具有1mm-50mm、例如2mm-40mm、例如5mm-30mm、例如30、29、28、27、26、25、24、23、22、21、20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6或5mm的距离。

[0087] 优选地,电极对的接地电极和RF电极之间的距离划分出较宽的空间或所谓的“沟槽”,并且为50mm-500mm、例如100mm-450mm、例如120mm-400mm、例如400、390、380、375、370、360、350、340、330、325、320、310、300、290、280、275、270、260、250、240、230、225、220、210、200、190、180、175、170、160、150、140、130、125或120mm。

[0088] 申请人发现,通过将各自由一个射频电极10和一个接地电极11组成的电极对放置在等离子体腔室的内部,在所述沟槽中产生有利、稳定且均匀的等离子体。

[0089] 通过使用根据本发明的该电极配置,申请人已经发现,在鞋靴制品(由于前述的优点和益处的原因,其优选地不具有系带且具有被覆盖成不接受等离子体涂覆的外底)上的沉积涂层比当使用在沟槽的每侧上单个电极的现有技术设置(装置, set-up)时更均匀。

[0090] 优选地,所述设备包括在每对电极之间中的沟槽,所述沟槽优选地包括用于将一

个或多个样品支架以可变或不同的位置、例如以可变或不同的高度放置的手段。如此,所述设备可配置成涂覆很多种类型的鞋靴制品、例如高的靴子或低的凉鞋。更优选地,所述设备包括插入到所述沟槽中的用于支持待涂覆的鞋靴制品或鞋靴制品的部分的一个或多个样品支架。

[0091] 可将样品支架13水平地放置在沟槽12中,所述样品支架13例如有孔盘(perforated tray)或容器,其可容纳待涂覆的鞋靴制品-由于前述的优点和益处的原因-优选地不具有系带且具有被覆盖成不接受等离子体涂覆的外底。优选地,使用有孔盘。

[0092] 图1中的等离子体腔室具有4个沟槽12,且每个沟槽可容纳最多8个盘13,且每个盘可容纳最多4个鞋靴制品(2双)(由于前述的优点和益处的原因,优选地不具有系带且具有被覆盖成不接受等离子体涂覆的外底),从而得到64双所述鞋靴制品的容量。

[0093] 优选地,将用于将盘13保持原位的框架或另一构造放置到等离子体腔室中以容许在每次加工运行之前和之后容易地对所述等离子体腔室进行装载和卸载。

[0094] 优选地,在每个沟槽12内的盘13的数量可根据待涂覆的鞋靴的类型而变化。例如,夏季鞋子趋于具有有限的高度,并且可使用最多8个盘。当鞋靴(由于前述的优点和益处的原因,其优选地不具有系带且具有被覆盖成不接受等离子体涂覆的外底)的高度超过两个盘13之间的距离时,根据本发明的等离子体腔室容许每个沟槽12省去一个或多个盘。结果,可在单个批次中涂覆的所述鞋靴的数量将减少。例如,当每个沟槽使用6个而不是8个盘时,容量为48双所述鞋靴(每个盘放置两双所述鞋靴)。在大部分制造环境中,这对于在生产线上实施等离子体腔室仍是足够的。

[0095] 因为鞋靴可包含显著量的织物、塑料和/或胶粘剂例如胶水,所述鞋靴当被放置在等离子体腔室内部时可包含显著量的水分和湿气。这可不仅对涂覆之后的涂层性能而且对周期时间(循环时间)具有负面影响。因此,申请人已经发现,除气可为有利的,尤其是在例如大规模生产中,要处理大体积的鞋靴(由于前述的优点和益处的原因,其优选地不具有系带且具有被覆盖成不接受等离子体涂覆的外底)的情形中。

[0096] 此外,申请人已经意外地发现,除气容许等离子体聚合涂层更好地渗透到鞋靴制品由其制成的材料的芯中。这是因为除气不仅除去来自表面的污染物和水分,而且还有来自内部表面的,在不使用除气时情形并非如此。当来自内部表面的水分被适当地除去时,这些内部表面变得易于被本发明的涂覆工艺所接近。结果,当在涂覆沉积之前使用脱气时,所沉积的涂层的性能-在水和/或油排斥性、干燥的脚、在使用期间减少的重量增加、快速干燥效果和透气性方面-将增强。

[0097] 因此,本发明涉及通过低压等离子体聚合涂覆工艺涂覆鞋靴制品的外表面、内部表面和内表面的方法,所述制品包括具有施加到鞋帮的外表面的覆盖元件的鞋帮,所述方法通过在所述涂覆工艺之前将所述鞋靴制品脱气而进行。

[0098] 在一种实施方式中,将所述鞋靴制品脱气到至多50毫托、更优选地至多20毫托、甚至更优选地至多10毫托的脱气水平。另外地或替代地,将所述鞋靴制品在真空腔室中脱气直至所述真空腔室包括至多100毫托、更优选地至多50毫托、例如40毫托或更小的脱气水平。注意,真空腔室的脱气水平可取决于载量,即放置在所述腔室内部的鞋靴制品的数量和性质。

[0099] 为了确定鞋靴制品的脱气水平,需要确定由于从鞋靴制品释放的气体而引起的真

空腔室中的压力增加。为此,将所述制品安置在抽气到小于500毫托、优选地小于250毫托、例如小于100毫托的脱气压力 $P_{\text{脱气}}$ 的真空腔室例如等离子体腔室中,并且接着关掉所述真空腔室的入口和出口。在60秒的预设时间之后,测量所述腔室内部的压力增加 ΔP 。然后,所述制品的脱气水平通过压力增加 ΔP 减去所述真空腔室在脱气压力 $P_{\text{脱气}}$ 下的鸣笛(whistling)泄漏压力而得到。任选地,如果将多于一个鞋靴制品安置在真空腔室内部,则鞋靴制品的脱气水平通过压力增加 ΔP 减去真空腔室在脱气压力 $P_{\text{脱气}}$ 下的鸣笛泄漏压力除以所述真空腔室中鞋靴制品的数量而得到。在此,真空腔室在脱气压力 $P_{\text{脱气}}$ 下的鸣笛泄漏压力通过如下而测定:对于其中从所述真空腔室移除全部鞋靴制品的空的腔室重复相同的工序-抽气到相同的脱气压力 $P_{\text{脱气}}$,关掉所述真空腔室的全部入口和出口,和在与对于装载的腔室相同的预设时间即60秒之后测量压力增加。

[0100] 为了确定装载有大量鞋靴制品的真空腔室的脱气水平,需要确定由于从鞋靴制品释放的气体而引起的真空腔室中的压力增加。为此,将鞋靴制品安置在抽气到小于500毫托、优选地小于250毫托、例如小于100毫托的脱气压力 $P_{\text{脱气}}$ 的真空腔室例如等离子体腔室中,并且接着关掉所述真空腔室的入口和出口。在60秒的预设时间之后,测量所述腔室内部的压力增加 ΔP 。然后,所述腔室的脱气水平通过所述压力增加 ΔP 减去所述真空腔室在脱气压力 $P_{\text{脱气}}$ 下的鸣笛泄漏压力而得到。在此,所述真空腔室在脱气压力 $P_{\text{脱气}}$ 下的鸣笛泄漏压力通过如下而测定:对于其中从所述真空腔室移除全部鞋靴制品的空的腔室重复相同的工序-抽气到相同的脱气压力 $P_{\text{脱气}}$,关掉所述真空腔室的全部入口和出口,和在与对于装载的腔室相同的预设时间即60秒之后测量压力增加。

[0101] 在一种优选的实施方式中,本发明的方法包括在所述涂覆工艺之前测量真空腔室的脱气水平的步骤。这容许检查是否达到适当的脱气水平、具体地所述真空腔室的脱气水平是否至多50毫托,以便认定是否可继续进行涂覆步骤或是否进行进一步的脱气。此外,通过在所述涂覆工艺之前测量脱气水平,变得有可能针对类似载量的后续批次校正脱气工艺,这例如通过测量在以多个持续时间进行脱气步骤之后的脱气水平,以检查获得适当的脱气水平需要哪个持续时间。这样的校正容许优化脱气步骤,具体地其容许发现对于特定批次的鞋靴制品和对于特定的真空腔室,为了获得所述腔室的适当脱气水平(例如至多50毫托)而需要进行的脱气的最小持续时间。

[0102] 在一种优选的实施方式中,低压等离子体聚合之前是低压等离子体预处理步骤,优选地所述脱气和所述预处理合并并在单个加工步骤中。

[0103] 在一种实施方式中,所述方法包括在所述涂覆工艺之前遮蔽所述制品的部分、在所述涂覆工艺之前移除所述制品的部分、和/或通过所述涂覆工艺单独地涂覆所述制品的部分之后将该部分组装在所述制品中。

[0104] 在一种实施方式中,所述低压等离子体聚合使用单体,该单体为 $\text{C}_u\text{F}_{2u+1}\text{C}_w\text{X}_{2w}\text{CR}_{13}\text{Y}-\text{OCO}-\text{C}(\text{R}_{14})=\text{CH}_2$,

[0105] 其中 u 为2-6, w 为0-9, X 和 Y 为H、F、Cl、Br或I, R_{13} 为H或烷基或取代的烷基例如至少部分被卤素取代的烷基,且 R_{14} 为H或烷基或取代的烷基例如至少部分被卤素取代的烷基。

[0106] 在另一实施方式中,所述低压等离子体聚合使用作为有机硅烷的单体,其中所述有机硅烷为:

[0107] $-\text{Y}_1-\text{X}-\text{Y}_2$,其中 X 为O或NH, Y_1 为 $-\text{Si}(\text{Y}_3)(\text{Y}_4)\text{Y}_5$ 和 Y_2 为 $\text{Si}(\text{Y}_3')(\text{Y}_4')\text{Y}_5'$,其中 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、

Y_3' 、 Y_4' 和 Y_5' 各自独立地为H或最多10个碳原子的烷基；其中 Y_3 、 Y_4 和 Y_5 的至多一个为氢， Y_3' 、 Y_4' 和 Y_5' 的至多一个为氢；且碳原子的总数量不超过20；

[0108] -根据 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_q(\text{H})_{2-q}\text{X}]_n$ 的环状的(cyclic)，其中n为2-10，其中q为0-2，且其中碳原子的总数量不超过20；

[0109] $-\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{Si}(\text{R}_2)(\text{R}_3)-\text{R}_4$ ，其中 R_1 为H或烷基例如 $-\text{CH}_3$ ，且其中 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地为H、最多10个碳原子的烷基或烷氧基 $-\text{O}-\text{Z}$ ，其中Z优选地为 $-\text{C}_t\text{H}_{2t+1}$ ，其中t为1-10；

[0110] $-\text{R}_5-\text{Si}(\text{R}_6)(\text{R}_7)-\text{R}_8$ ，其中 R_5 为H或烷基例如 $-\text{CH}_3$ ，且其中 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地为H、最多10个碳原子的烷基或烷氧基 $-\text{O}-\text{Z}$ ，其中Z优选地为 $-\text{C}_t\text{H}_{2t+1}$ ，其中t为1-10；或

[0111] $-\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_9)\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})-\text{R}_{12}$ ，其中 R_9 为H或烷基例如 $-\text{CH}_3$ ，其中p为0-10，且其中 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地为H、最多10个碳原子的烷基或烷氧基 $-\text{O}-\text{Z}$ ，其中Z优选地为 $-\text{C}_t\text{H}_{2t+1}$ ，其中t为1-10。

[0112] 在进一步的方面中，本发明涉及使用本文公开的用于涂覆、优选地选择性涂覆鞋靴制品的方法以提高通过所述方法获得的鞋靴制品的穿戴者的安全性和/或舒适度。

[0113] 在又一方面中，本发明涉及使用本文中公开的方法减少鞋靴制品在使用期间的重量增加、防止所述鞋靴制品吸收液体从而导致穿戴者的脚暖和和干燥的感觉、以及缩短所述鞋靴制品的干燥时间。优选地，所述干燥时间-使重量增加与穿戴鞋靴之前鞋靴制品的初始重量相比为最大5%所需的时间-缩短到绝对最小值。

[0114] 在又一方面中，本发明涉及脱气的鞋靴制品。在一种实施方式中，所述制品包括具有施加到鞋帮的外表面的覆盖元件的鞋帮。

[0115] 优选地，所述脱气的鞋靴制品包括小于50毫托、更优选地小于20毫托、甚至更优选地小于10毫托的脱气水平，和/或将所述鞋靴制品安置在装载有大量鞋靴制品的真空腔室中，所述真空腔室包括至多100毫托、优选地至多50毫托、更优选地至多40毫托的脱气水平。对于满载的腔室，例如50双鞋靴，将具有满载量的腔室优选地脱气到小于100毫托、更优选地小于50毫托、例如小于40毫托的脱气水平。

[0116] 在一种实施方式中，所述脱气在不同于低压等离子体聚合涂覆工艺在其中进行的等离子体腔室的脱气腔室或脱气设备中进行。这样的脱气设备或脱气腔室可包括加热元件并且可为烘箱(炉，oven)。

[0117] 本发明还涉及鞋靴制品，其包括在该鞋靴制品的鞋帮的外表面、以及在该鞋靴制品的内部表面和内表面上的水-和/或油-排斥性涂层，优选地所述涂层通过根据本发明的方法施加。

[0118] 为了确定处理的鞋靴制品的内部表面是否涂覆有水-和/或油-排斥性涂层，可将所述鞋靴制品切开，其后沿着切口的内部表面被暴露出来并且可对于它们的油-和/或水-排斥性进行试验。在优选的实施方式中，所述内部表面上的涂层包括如下的油-排斥性水平：其根据油排斥性试验ISO 14419为至少水平1，并且优选地比内表面和/或外表面涂层的水-和/或油-排斥性水平低最大一个水平，例如，如果内表面和外表面涂层具有5的油或水排斥性水平，则内部表面涂层优选地具有至少4例如4、5、6等的油或水排斥性水平。

[0119] 本发明还涉及包括通过低压等离子体聚合涂覆工艺施加的水-和/或油-排斥性涂层的鞋靴制品，所述鞋靴制品包括为所述鞋靴制品在未涂覆时的干燥时间的至多50%、优选地至多40%、更优选地至多30%、还更优选地至多20%、还最优选地至多10%、例如9%、

8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%和最优选地0%的干燥时间,优选地所述涂层通过根据本发明的方法施加。所述干燥时间定义为所使用/试验的鞋靴制品达到5%或更低的重量增加所需的时间,其中所述重量增加为鞋靴制品与使用/试验之前的相同的鞋靴制品的干重相比的重量提高。

[0120] 本发明还涉及包括通过根据本发明采用的低压等离子体聚合涂覆方法施加的水-和/或油-排斥性涂层的鞋靴制品,所述鞋靴制品包括为所述鞋靴制品在未涂覆时的直接重量增加的至多50%、优选地至多40%、更优选地至多30%、还更优选地至多20%、还最优选地至多10%、例如9%、8%、7%、6%、5%、4%或更小的直接重量增加。所述直接重量增加为鞋靴制品与使用/试验之前的相同的鞋靴制品的干重相比在刚使用/试验之后的重量提高。

[0121] 所述直接重量增加和所述干燥时间在模拟鞋靴制品的日常使用的试验之后测定。该试验如下实施:

[0122] -在浸没之前称量鞋靴制品(干重);

[0123] -将所述鞋靴制品穿到脚上以模拟所述鞋靴制品的实际使用;

[0124] -将带有鞋靴制品的脚水平地浸泡在装有室温($23 \pm 2^\circ\text{C}$)下的水的器皿

[0125] 中直至其中脚和腿从所述鞋靴制品出来的高度60秒;

[0126] -将带有鞋靴制品的脚从所述器皿取出,并且将鞋靴从脚脱下;

[0127] -用手将所述鞋靴制品抖动20次(上下运动);

[0128] -再次称量所述鞋靴制品(测试的鞋靴制品)。

[0129] 测试的鞋靴制品和干的鞋靴制品(在模拟使用试验之前的重量)之间的重量差为以克表示的直接重量增加。以%表示的直接重量增加为以克计的直接重量增加除以鞋靴制品的干重乘以100。

[0130] 现在,将所述鞋靴制品半水平地悬挂,其中脚的开口朝向下以容许进行干燥。每5分钟,再次称量所述鞋靴制品,直至重量提高(实际重量减去在浸没之前的干重)为所述鞋靴制品的干重的5%或更小。当此达到时,用于达到此所需的时间称为干燥时间。

[0131] 本发明还涉及包括通过低压等离子体聚合涂覆工艺施加的水-和/或油-排斥性涂层的鞋靴制品,所述鞋靴制品包括为所述鞋靴制品在未涂覆时的喷淋干燥时间的至多25%、优选地至多20%、更优选地至多15%、还更优选地至多10%、例如10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%和最优选地0%的喷淋干燥时间,优选地所述涂层通过根据本发明的方法施加。所述喷淋干燥时间定义为使用/测试的鞋靴制品达到3%或更低的重量增加所需的时间,其中所述重量增加为所述鞋靴制品与使用/试验之前的相同的鞋靴制品的干重相比的重量提高。

[0132] 本发明还涉及包括通过根据本发明采用的低压等离子体聚合涂覆方法施加的水-和/或油-排斥性涂层的鞋靴制品,所述鞋靴制品包括为所述鞋靴制品在未涂覆时的喷淋直接重量增加的至多25%、优选地至多20%、更优选地至多15%、例如15%、14%、13%、12%、11%、10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%或更小的喷淋直接重量增加。所述喷淋直接重量增加为鞋靴制品与使用/试验之前的相同的鞋靴制品的干重相比在使用/试验之后的重量提高。

[0133] 所述喷淋直接重量增加和所述喷淋干燥时间在模拟鞋靴制品的日常使用的试验(所谓的“鞋靴喷淋试验”)之后测定。该试验如下进行:

- [0134] -称量浸没之前的鞋靴制品以获得以克计的干重；
- [0135] -将疏水涂覆的短袜放到塑料脚模具上；
- [0136] -将短袜-模具组合放到所述鞋靴中；
- [0137] -如果存在扣件例如系带或钩-和-毛圈扣件，则牢固地封闭所述扣件；
- [0138] -将带有模具和短袜的所述鞋靴放到用于鞋靴喷淋试验的器皿中；
- [0139] -将500ml水以60秒的持续时间喷洒到所述鞋靴上；
- [0140] -通过颠倒放置而容许鞋靴滴水10秒；
- [0141] -取出短袜-模具组合；
- [0142] -在急速(swift)运动中将进入但未被吸收的水倒出；
- [0143] -称量测试的鞋靴制品以获得以克计的最终重量。
- [0144] 测试的鞋靴制品的重量即最终重量和干的鞋靴制品即干重之间的差为以克表示的喷淋直接重量增加。以%表示的喷淋直接重量增加为以克计的喷淋直接重量增加除以鞋靴制品的干重乘以100。
- [0145] 现在，将所述鞋靴制品竖直地悬挂，其中脚的开口朝向下以容许进行干燥。每5分钟，再次称量所述鞋靴制品直到测试的鞋靴的重量增加(实际重量减去在浸没之前的干重(两者均以克计)，除以鞋靴制品的以克计的干重，乘以100)为3%或更小。当其达到时，用于达到其所需的时间称为喷淋干燥时间。
- [0146] 除气效果的规模(大小,size)可取决于等离子体腔室中所述鞋靴的数量以及所述鞋靴的设计和构建所述鞋靴的材料。
- [0147] 优选地，除气在开始第一工艺步骤之前进行。
- [0148] 任选地但是优选地，在涂覆聚合步骤之前、且当进行除气步骤时在除气步骤之后实施低压等离子体预处理。以活化和/或清洁和/或蚀刻步骤形式的预处理步骤对于改善聚合物涂层的粘附和交联以及对于获得更好的进入到鞋靴材料的芯中的渗透以不仅涂覆所述材料的外表面而且还涂覆内部表面可为有利的。
- [0149] 此外，申请人已经意外地发现，预处理容许等离子体聚合涂层更好地渗透到鞋靴制品由其制成的材料的芯中，使得被装饰性和/或功能性塑料部分和带覆盖的鞋帮材料也变成涂覆的。这是因为所述预处理不仅除去来自表面而且还有来自内部表面的污染物，在不使用预处理的情况下情形并非如此。所得的低压等离子体涂层是更均匀的，且由于选择性涂覆工艺和进入鞋靴材料的芯的涂层，获得在干燥的外部织物、减少的重量增加和干燥时间(所谓的“快速干燥效果”)以及干燥的脚方面的最佳性能。这在不使用本发明的除气和/或等离子体预处理的情况下是不可能的。
- [0150] 优选地，在第一加工步骤-涂覆步骤或预处理步骤-之前的除气通过将等离子体腔室抽气到设定的低压而进行，该低压可等于或高于第一加工步骤的设定的基准压力。接着，继续所述抽气设定的时间，其后停止抽气并且关闭所有的腔室入口和出口以进行设定的除气时间，并且测量随着所述除气时间的压力增加。当所述压力增加低于设定值-最大压力增加-时，所述除气被视为对于继续所述工艺是相当低的。当所述压力增加高于所述设定值时，仍然进行除气，并且重复相同的除气顺序直至压力增加低于所述设定值。
- [0151] 所述除气的设定参数例如设定的低压、设定的抽气时间、设定的除气时间和设定的最大压力增加取决于所使用的等离子体装置和等离子体腔室的体积、所使用的泵的类

型、鞋靴制品(由于前述的优点和益处的原因,优选地不具有系带且具有被覆盖成不接受等离子体涂覆的外底)的数量、以及所述鞋靴的材料和设计。

[0152] 优选地,所述设定的低压为5毫托-200毫托、更优选地10毫托-150毫托、例如15毫托-125毫托、例如125、120、110、100、90、80、75、70、60、50、40、30、25、20或15毫托。

[0153] 优选地,所述设定的抽气时间为10s-900s、更优选地30s-840s、甚至更优选地45s-780s、例如60s-720s、例如720、690、660、630、600、570、540、510、480、450、420、390、360、330、300、270、240、210、180、150、120、90或60s。

[0154] 优选地,所述除气时间为1s-120s、更优选地5s-90s、例如90、80、75、70、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10或5s。

[0155] 优选地,所述最大压力增加为10毫托-500毫托、更优选地15毫托-250毫托、例如20毫托-100毫托、例如100、90、80、75、70、60、50、40、30、25或20毫托。

[0156] 当实施预处理时,其优选地使用惰性气体例如Ar、N₂或He实施,所述惰性气体另外地或替代地组合有反应性气体例如H₂或O₂、或蚀刻试剂例如CF₄。也可使用前述气体的混合物。

[0157] 更优选地所述预处理由Ar或He完成。

[0158] 优选地,所述预处理进行30秒至30分钟、例如45秒至15分钟、优选地1分钟至10分钟例如9、8、7、6、5、4、3、2或1分钟。所述预处理的持续时间取决于所使用的前体单体以及用于制造待处理的鞋靴制品(由于前述的优点和益处的原因,优选地不具有系带且具有被覆盖成不接受等离子体涂覆的外底)的设计和材料。

[0159] 所述预处理中使用的功率可以连续波模式或脉冲波模式施加。

[0160] 优选地,当以连续波模式在1836升的等离子体腔室中施加时,所述预处理以5-5000W、更优选地25-4000W、甚至更优选地50-3000W、比方说75-2500W、例如100-2000W、例如2000、1900、1800、1750、1700、1600、1500、1400、1300、1250、1200、1100、1000、950、900、850、800、750、700、650、600、550、500、450、400、350、300、250、200、175、150、125或100W的功率发生。

[0161] 优选地,当以脉冲波模式在1836升的等离子体腔室中施加时,所述预处理以5-5000W、更优选地25-4000W、甚至更优选地以50-3000W、比方说75-2500W、例如100-2000W、例如2000、1900、1800、1750、1700、1600、1500、1400、1300、1250、1200、1100、1000、950、900、850、800、750、700、650、600、550、500、450、400、350、300、250、200、175、150、125或100W的功率发生。

[0162] 当以脉冲功率模式施加时,脉冲频率可为100Hz-10kHz,具有大约0.05-50%的占空比,其中最佳参数取决于所使用的气体或气体混合物。

[0163] 优选地,在1836升的等离子体腔室中,用于所述预处理的压力为10-500毫托、更优选地15-250毫托、甚至更优选地20-200毫托、比方说25-175毫托、例如30-150毫托、例如150、140、130、125、120、110、100、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35或30毫托。

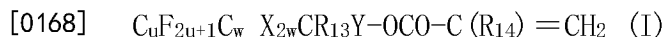
[0164] 对于具有另外体积和/或电极设置的其它尺寸的系统,功率值、操作压力和预处理时间以使用对于所述预处理最佳的工艺参数的方式变化。

[0165] 优选地,当放置在等离子体腔室中的鞋靴制品(由于前述的优点和益处的原因,优选地不具有系带且具有被覆盖成不接受等离子体涂覆的外底)包含少量水分和湿气时,所

述除气步骤和所述预处理可合并单个加工步骤中,由此所述除气在所述预处理期间进行。这可例如在所述鞋靴在放置于等离子体腔室中之前已经干燥时实施。

[0166] 在除气和/或预处理步骤之后,进行等离子体聚合步骤,在此期间将纳米涂层选择性地沉积到鞋靴上并且进一步沉积到鞋靴制品由其制成的材料的芯中。

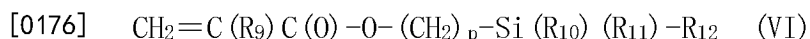
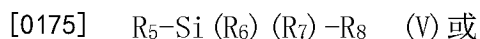
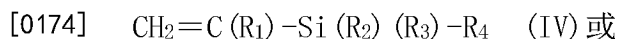
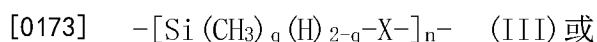
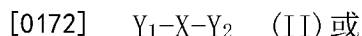
[0167] 在根据本发明的实施方式中,以上描述的低压等离子体聚合-选择性的且进入到鞋靴制品由其制成的材料的芯中的-为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯前体单体的低压等离子体聚合,所述(甲基)丙烯酸酯为式(I):



[0169] 其中u为2-6,w为0-9,X和Y为H、F、Cl、Br或I,R₁₃为H或烷基或取代的烷基例如至少部分被卤素取代的烷基,且R₁₄为H或烷基或取代的烷基例如至少部分被卤素取代的烷基。

[0170] 优选地,将所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯在不使用载气的情况下引入到等离子体腔室中,并且所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体能够轰击(出)等离子体。

[0171] 在根据本发明的另一实施方式中,以上描述的低压等离子体聚合-选择性的且进入到鞋靴制品由其制成的材料的芯中的-为借助载气引入到等离子体腔室中的有机硅烷前体单体的低压等离子体聚合,所述有机硅烷为式(II)、(III)、(IV)、(V)或(VI)。



[0177] -其中对于式(II),X为O或NH,Y₁为-Si(Y₃)(Y₄)Y₅且Y₂为Si(Y_{3'})(Y_{4'})Y_{5'},其中Y₃、Y₄、Y₅、Y_{3'}、Y_{4'}和Y_{5'}各自独立地为H或最多10个碳原子的烷基;其中Y₃、Y₄和Y₅的至多一个为氢,Y_{3'}、Y_{4'}和Y_{5'}的至多一个为氢;和碳原子的总数量不超过20。

[0178] -其中式(III)为环状的,其中n为2-10,其中q为0-2且其中碳原子的总数量不超过20。

[0179] -其中对于式(IV),R₁为H或烷基例如-CH₃,且其中R₂、R₃和R₄各自独立地为H、最多10个碳原子的烷基或烷氧基-O-Z,其中Z优选地为-C_tH_{2t+1},其中t为1-10。

[0180] -其中对于式(V),R₅为H或烷基例如-CH₃,且其中R₆、R₇和R₈各自独立地为H、最多10个碳原子的烷基或烷氧基-O-Z,其中Z优选地为-C_tH_{2t+1},其中t为1-10。

[0181] -其中对于式(VI),R₉为H或烷基例如-CH₃,其中p为0-10,且其中R₁₀、R₁₁和R₁₂各自独立地为H、最多10个碳原子的烷基或烷氧基-O-Z,其中Z优选地为-C_tH_{2t+1},其中t为1-10。

[0182] 所述烷基可为直链或支链的但是直链基团是优选的。这样的烷基适宜地为甲基或乙基,其中甲基是优选的。适宜地,Y₃、Y₄、Y₅、Y_{3'}、Y_{4'}或Y_{5'}全部为烷基。

[0183] 所述烷氧基可为直链、支链或环状的,但是直链基团是优选的。这样的烷氧基适宜地为甲氧基或乙氧基。

[0184] 式II的单体可为包含六个甲基的单体。适宜地,式II的单体为六甲基二硅氧烷。适宜地,式II的单体为六甲基二硅氮烷。

[0185] 式III的单体可为其中n为3或n为4或n为5或n为6的单体。适宜地,式III的单体为八甲基环四硅氧烷。适宜地,式III的单体为六甲基环三硅氮烷。

[0186] 优选地,用在本发明中的单体为六甲基二硅氧烷或六甲基二硅氮烷。

[0187] 可借助载气将有机硅烷前体单体引入到等离子体腔室。优选地,所述载气选自H₂、N₂、O₂、N₂O、CH₄、He或Ar和/或这些气体的任意混合物。在一个优选的工艺中,使用单一载气。其最优选地为O₂或Ar。

[0188] 优选地,与有机硅烷一起使用的载气的量为约1%-约50%载气,基于单体的流量(流速,流,flow)。优选地,使用约5%-约30%载气、例如约10%载气。

[0189] 本发明在一个方面中还涉及通过低压等离子体聚合涂覆对鞋靴制品进行涂覆的方法,其中所述低压等离子体聚合使用本文以上描述的单体(特别是根据式(I)-(VI))、以及在本文中进一步描述的单体。

[0190] 优选地,所述等离子体腔室包括用于产生电磁场的一个或多个电极层,其可为射频电极层或接地电极层。

[0191] 优选地,所述射频电极或每个射频电极以20kHz-2.45GHz、更优选地40kHz-13.56MHz的频率产生高频电场,其中13.56MHz是优选的。

[0192] 为了进行所述低压等离子体聚合步骤,将等离子体腔室抽空到设定的低基准压力。接着,打开一个或多个单体入口以容许恒定的单体流、任选地与载气一起,进入所述等离子体腔室。

[0193] 优选地,除气和/或预处理步骤在低压等离子体聚合工艺之前进行。

[0194] 当所述单体为根据式(I)的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯时,所述单体能够轰击等离子体。结果,不需要载气来轰击等离子体。

[0195] 当所述单体为根据式(II)-(VI)任一个的有机硅烷单体时,可使用载气轰击等离子体。使用载气与否取决于所使用的单体。

[0196] 当所述单体(任选地与载气组合)在等离子体腔室中稳定到设定的工作压力时,使射频电极(一个或多个)通电以产生电磁场。等离子体被轰击出,并且单体分子变成活化的。等离子体腔室中的基底或产品充当用于引发等离子体聚合反应的引发启动子(promoter)或促进剂(facilitator),所述等离子体聚合反应将在与活化的单体分子接触时开始并且只要在等离子体腔室中存在活化的单体分子就会继续。在等离子体聚合过程期间,存在进入到等离子体腔室中的恒定的新鲜的单体流(其任选地与载气组合)以保持聚合进行。

[0197] 一旦已经达到设定的等离子体聚合持续时间,关掉施加到射频电极(一个或多个)的电源,并且使所述腔室回到大气压力以容许从所述腔室移除经处理的产品。

[0198] 等离子体聚合时间作为制成鞋靴制品的材料和设计的函数而确定,以不仅在鞋靴材料的表面处、而且进入被装饰性和/或功能性塑料带或印记覆盖的芯例如鞋帮织物中实现聚合而获得实质上更好的抵抗水渗透和进入的保护,导致较干燥的脚、脚不变凉、减少的重量增加和干燥时间、以及未湿的外部织物。

[0199] 优选地,以向电极通电的时间表示的等离子体聚合时间为约30秒至约45分钟、更优选地约45秒至约30分钟、例如1分钟到25分钟、例如25、24、23、22、21、20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2或1分钟。

[0200] 所述等离子体聚合可为连续的等离子体聚合。所述等离子体聚合可为脉冲波聚合。对于所述聚合使用连续的等离子体或脉冲等离子体取决于所使用的化学物质(chemistry)以及等离子体腔室的体积和设计。

[0201] 优选地,在1836升的等离子体腔室中,当以连续波模式施加时对于涂覆工艺所施加的功率为大约5-5000W、更优选地大约10-2500W、甚至更优选地比如说大约15-2000W、例如20-1500W、比如说25-1000W、比如说30-750W、比如说35-500W、比如说500、475、450、425、400、375、350、325、300、275、250、225、200、190、180、175、170、160、150、140、130、125、120、110、100、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40或35W。

[0202] 优选地,在1836升的等离子体腔室中,当以脉冲波模式施加时对于涂覆工艺所施加的功率为大约5-5000W、更优选地大约10-2500W、甚至更优选地比如说大约20-1500W、例如30-1000W、比如说50-900W、比如说75-800W、比如说100-750W、比如说750、725、700、675、650、625、600、575、550、525、500、475、450、425、400、375、350、325、300、275、250、225、200、190、180、175、170、160、150、140、130、125、120、110或100W。

[0203] 优选地,当以脉冲功率模式时,脉冲重复频率可为具有大约0.05-50%的占空比的100Hz-10kHz,其中最佳参数取决于所使用的单体。

[0204] 在用于在一个单一批次中在48双鞋靴上施加涂层的1836升的等离子体腔室中,涂覆步骤的操作压力为大约10-500毫托、优选地大约15-200毫托、更优选地大约20-150毫托、比如说30-100毫托、比如说小于100、90、80、70、60、50、40、30毫托。

[0205] 优选地,所述方法包括在外表面上以及在内部表面上施加具有10-1000nm、更优选地20-750nm、甚至更优选地50-500nm、例如500、450、400、350、300、250、200、150、100、75或50nm厚度的聚合物涂层的步骤。

[0206] 在本发明中,当使用根据式(II)的丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体时,可形成超疏水表面,其根据ASTM D5946-04具有大于 100° 、比如101、102、103、104、105、106、107、108、109、110、111、112、113、114、115、116、117、118、119或 120° 的对于水的接触角。

[0207] 由根据式(I)的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯单体沉积的相同涂层是超疏油的,其根据ISO14419具有高于或高于且包括1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5或8、例如最高6、比如说最高或最高且包括4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5或8的油排斥性水平。

[0208] 在本发明中,当使用根据式(II)-式(VI)任一个的有机硅烷单体时,可形成疏水表面,其根据ASTM D5946-04具有大于 90° 、比如说91、92、93、94、95、96、97、98、99、100、101、102、103、104、105、106、107、108、109或 110° 的对于水的接触角。

[0209] 所获得的水接触角和/或油排斥性水平取决于所使用的单体、可任选地使用的任何载气、所使用的工艺条件,而且取决于将纳米涂层沉积于其上的基底、例如所使用的聚合物、材料的重量和厚度、开口度(开放度,degree of openness)、材料构造(纺织的织物、非纺织的织物、网状物、泡沫)等。

[0210] 优选地,所述方法包括施加具有小于 10° 的根据ASTM D5946-04的对于水的接触角的均匀性波动的聚合物涂层,并且对于由根据式(I)的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯单体沉积的纳米涂层,根据ISO14419的油排斥性的均匀性波动小于0.5。

[0211] 通过使用以上描述的方法,低压等离子体涂层通过选择性地施加涂覆沉积到鞋靴制品的外表面和内部表面、以及渗透到所述鞋靴材料的芯中。

[0212] 申请人已经意外地发现,用根据本发明的方法,水和/或油排斥性纳米涂层沉积在不仅所述鞋靴制品的鞋帮材料的外表面上、而且在内部表面上和甚至被装饰性和/或功能性塑料带或印刷物遮蔽而未直接暴露于等离子体的表面上。

[0213] 通过使用根据本发明的该发明性工艺,解决的技术问题不是单个问题,而是多个问题的组合。现有技术文献无法通过单个方法或方案解决所有的这些技术问题。

[0214] 本申请在前述的现有技术文献上通过提供如下方法进行改进,所述方法意外地在单个方法中将这些技术问题一并解决。这相对于现有技术是非显而易见的,因为现有技术的用于保持脚干燥的方案限制鞋靴制品的透气性,而现有技术的用于减少重量增加的方案未提供用于保持脚干燥的方案,因为只有鞋靴制品的鞋帮材料的外表面接受涂覆。这两个现有技术的方案的组合将导致具有有限的透气性的鞋靴制品,其不会提供针对在内侧上产生的汗液的方案。此外,由于只有鞋靴制品的鞋帮材料的外表面将被涂覆,所以没有最大程度地减少水的进入,因为鞋帮材料的内侧未受到抵抗液体的保护。

[0215] 通过以上描述的发明所解决的技术问题包括但不限于:

[0216] -保持脚干燥以免受外部液体例如雨水和雪等的影响;

[0217] -保持脚干燥以免受使用时内侧产生的汗液的影响;

[0218] -减少鞋靴在使用期间的重量增加以及由此的干燥时间方面的缩短(所谓的“快速干燥效果”);

[0219] -防止脚变凉。

[0220] 以下非限制性实施例使这些性质变得明晰并且总体上显示出在鞋靴上使用本发明的方法和纳米涂层的益处。

[0221] 实施例

[0222] 为了本发明可更容易地被理解,现在将通过以下非限制性实施例的方式对其进行描述。

[0223] 实施例1:在涂覆之前进行脱气的益处

[0224] 将设计成容纳最多40双鞋靴的680升的腔室以其空的状态抽气到20毫托的预设的脱气压力,其后将所有的入口和出口关掉。测量经60秒的压力增加并且其为10毫托。

[0225] 现在该腔室满载有已经将系带移除的运动鞋。在第一过程中,所述鞋靴的脱气水平通过将所述腔室抽气到20毫托的相同预设的脱气压力而确定。接着,将所有的入口和出口关掉,并且测量经60秒的压力增加。总的压力增加为100-120毫托,其比空的真空腔室高至少10倍。接着,进行根据表1的包括预处理步骤的涂覆工艺。之后根据ISO14419测量涂覆的鞋靴制品的油水平,并且其为水平1。

[0226] 重复相同的实验,其中在抽气到20毫托的预设的脱气压力之后,再继续抽气10分钟。然后,关掉所有的入口和出口,并且发现压力增加为35-40毫托。接着,进行根据表1的包括预处理步骤的涂覆工艺。之后根据ISO14419测量涂覆的鞋靴制品的油水平,并且其为水平4。

[0227] 在两个实验中,将系带通过根据表2的方法单独地涂覆,并且之后放回到涂覆的鞋靴制品中。

[0228] 使用同一类型的未涂覆的鞋子,例如包括未涂覆的系带的一双中的左鞋来测试直接重量增加和干燥时间。而且,使用根据所述工艺在脱气不足的情况下涂覆的包括系带的一只鞋靴制品和根据所述工艺在脱气充分的情况下涂覆的一只鞋靴制品来测试所述直接重量增加和所述干燥时间。

[0229] 所述直接重量增加和所述干燥时间在模拟所述鞋靴制品的日常使用的试验之后

进行测定。该试验如下实施：

[0230] -称量浸没之前的鞋靴制品(干重)；

[0231] -将所述鞋靴制品穿到脚上以模拟所述鞋靴制品的实际使用；

[0232] -将带有鞋靴制品的脚水平地浸泡在装有室温 ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) 下的水的器皿中直至其中脚和腿从所述鞋靴制品出来的高度60秒；

[0233] -将带有鞋靴制品的脚从所述器皿取出,并且将鞋靴从脚脱下；

[0234] -将鞋靴制品用手抖动20次(上-下运动)；

[0235] -再次称量鞋靴制品(测试的鞋靴制品)。

[0236] 测试的鞋靴制品和干的鞋靴制品(模拟使用试验之前的重量)之间的重量差为以克表示的直接重量增加。以%表示的直接重量增加为以克计的直接重量增加除以鞋靴制品的干重乘以100。

[0237] 现在,将所述鞋靴制品半水平地悬挂,其中脚的开口朝向下以容许进行干燥。每5分钟再次称量所述鞋靴制品直至重量增加(实际重量减去浸没之前的干重)为所述鞋靴制品的干重的5%或更小。当其达到时,用于达到其所需的时间称为干燥时间。

[0238] 例如,对于100克的干重,所述制品在所述重量增加为5克或更小(鞋靴制品具有105克或更小的重量)时被视为干燥的。

参数	值
预处理	
气体	氦气
流量	500 – 1500 sccm
处理时间	1 – 10 分钟
功率	100 – 1000 W
频率	13.56 MHz
频率模式	Cw
等离子体区	
涂覆时间	10 – 20 分钟
[0239] 壁温	40 – 50°C
单体	1H,1H,2H,2H-全氟辛基丙烯酸酯
流量	30 – 100 sccm
电极 & 发生器	
涂覆期间的功率	50 – 500 W
频率	13.56 MHz
频率模式	cw
RF 电极的温度	30 – 50°C
压力	
基准压力	10 – 50 毫托
工作压力	20 – 150 毫托

[0240]	疏油性水平	5
	(ISO 14419-2010)	
[0241]	表1:用于在680升的腔室中涂覆鞋靴制品的工艺参数	
[0242]	参数	值
	预处理	
	气体	氟气
	流量	100 – 1000 sccm
	处理时间	1 – 10 分钟
	功率	100 – 1000 W
	频率	13.56 MHz
	频率模式	Cw
	等离子体区	
	涂覆时间	10 – 20 分钟
	壁温	40 – 50°C
	单体	1H,1H,2H,2H-全氟辛基丙烯酸酯
	流量	20 – 50 sccm
	电极 & 发生器	
	涂覆期间的功率	50 – 500 W
	频率	13.56 MHz
	频率模式	cw
	RF 电极温度	30 – 50°C
	压力	
	基准压力	10 – 50 毫托
	工作压力	20 – 150 毫托
	疏油性水平	5
	(ISO 14419-2010)	

[0243] 表2:对于系带在490升的腔室中的工艺参数

[0244] 表3给出了在油排斥性、直接重量增加和干燥时间方面的试验结果的总结。显然,当鞋靴制品被涂覆时存在极其显著的改善,并且通过将鞋靴制品彻底(thorough)脱气进一步提高了结果。

[0245] 彻底脱气的鞋靴制品具有仅3.4% (低于5%)的直接重量增加,使得干燥时间被视为0分钟。对于未涂覆的鞋靴制品,18.6%的直接重量增加显然超过5%。对于在较不彻底脱气的情况下涂覆的鞋靴制品,12.7%的直接重量增加小于未涂覆的制品的直接重量增加,但是显然超过5%。

[0246] 彻底脱气的鞋靴制品(在该实施例中的运动鞋)的干燥时间相比于未涂覆的鞋靴制品且甚至相比于在较不彻底脱气的情况下涂覆的制品缩短100%。因此,彻底脱气的鞋靴制品的干燥时间为未涂覆的鞋靴制品的干燥时间的0% (零)和在较不彻底脱气的情况下涂覆的鞋靴制品的干燥时间的0%。

[0247] 彻底脱气的鞋靴制品(在该实施例中的运动鞋)的直接重量增加相比于未涂覆的鞋靴制品减少81.6%且相比于在较不彻底脱气的情况下涂覆的鞋靴制品减少72.9%。因此,彻底脱气的鞋靴制品的直接重量增加为未涂覆的鞋靴制品的直接重量增加的仅18.4%且为在不彻底脱气的情况下涂覆的鞋靴制品的直接重量增加的仅27.1%。

[0248]

涂覆?	压力增加	除气水平	油排斥性水平	直接重量增加(%)	干燥时间(5%)(分钟)
未涂覆的	/	/	水平 0	18.6 %	102 分钟
涂覆的	100-120 毫托	90 – 110 毫托	水平 1	12.7 %	61 分钟
涂覆的	35 – 40 毫托	25 – 30 毫托	水平 4	3.4 %	0 分钟

[0249] 表3:作为除气水平的函数的试验结果

[0250] 实施例2:渗透到材料的芯中

[0251] 2.1渗透到材料的芯中

[0252] 跑步用鞋靴制品根据表4中的参数进行涂覆,包括脱气、预处理和涂覆步骤(结果在表4C中作为“涂覆的1”给出)。将扣件-系带-在涂覆之前移除并且在一个批次可容纳高至250条或更多条的系带的4901的腔室中根据表2单独地进行涂覆。

[0253] 在将该鞋靴制品放置到等离子体腔室中之前,将包括鞋舌和内底的全部内侧用多层纸带进行覆盖以遮蔽鞋靴的内侧以免直接暴露于等离子体。甚至脚进入鞋靴的开口也由多层带封闭。

[0254] 为了显示适当脱气对于渗透到材料的芯中的影响,将同一类型的跑步用鞋靴根据表4B中的参数进行涂覆,包括预处理和涂覆步骤,但是不包括脱气步骤(结果在表4C中作为“涂覆的2”给出)。在涂覆之前将扣件-系带-移除并且在一个批次可容纳高至250或更多条系带的4901腔室中根据表2单独地进行涂覆。

[0255] 在将该鞋靴制品放置到所述等离子体腔室中之前,将包括鞋舌和内底的全部内侧用多层纸带覆盖以遮蔽鞋靴的内侧以免直接暴露于等离子体。甚至脚进入鞋靴的开口也由多层带封闭。脱气通过继续抽气即通过甚至在达到基准压力之后将所述真空腔室继续抽空而进行,并且这进行另外10分钟(抽气时间)。在该脱气步骤之后,将入口和出口关闭,并且经等待时间测量压力增加。该压力增加在30秒之后为大约20毫托、在60秒之后为大约35毫托且在120秒之后为大约50毫托,因此实现了所述腔室的小于50毫托的脱气水平。随后进行具有如在表4中的参数的预处理和涂覆步骤。

[0256] 在涂覆之后,将所述带移除,并且将涂覆的鞋靴制品和相同的但是未涂覆的鞋靴进行比较。跑步用鞋的鞋帮织物为多孔网状物,其对于未处理的鞋子是高度亲水的。涂覆的-根据表4涂覆的-鞋子的鞋帮织物在涂覆之后是超疏水的,具有 110° 和更大的水接触角(表4C中的“涂覆的1”)。而且,所述鞋靴的在涂覆期间被所述带覆盖的并且在涂覆之前为亲水性的内侧在涂覆之后意外地是超疏水的,具有 110° 和更大的水接触角。此外,因为所述鞋靴的内侧和所述鞋靴的外侧两者均具有 110° 和更大的水接触角,所以可确实地设想到任何内部表面也将具有 110° 和更大的水接触角。而且,显然的是,根据本发明的包括在等离子体聚合涂覆工艺之前将鞋靴制品脱气的方法导致对于内表面、外表面和内部表面具有均匀品质的涂层。

[0257] 在根据表4B即在没有脱气步骤的情况下进行涂覆的鞋靴上进行相同的测量,显示出对于涂覆的鞋子的鞋帮织物 110° 和更大的水接触角。然而,注意到鞋靴的在涂覆期间被带覆盖并且在涂覆之前为亲水性的内侧在涂覆之后具有显著较低的水接触角。该水接触角仅为 100° - 110° ,其是疏水的但是不再是超疏水的,并且其相当明显地小于使用包括脱气步骤的前述工艺在所述鞋靴制品的内表面上实现的水接触角。此外,根据在内表面和外表面之间的水接触角的差异,可设想到所述内部表面也具有小于 110° 的水接触角。而且,这表明了不具有脱气步骤的等离子体涂覆方法导致在外表面上的涂层基本上具有与在内表面或内部表面上的涂层不同的品质和不同的特性。结果总结在表4C中。

[0258] 这清楚地显示出,根据本发明的方法,涂层不仅沉积在所述鞋靴的鞋帮材料的外表面,而且还沉积在内部表面和内表面。

[0259] 这也清楚地显示出适当脱气对于渗透到材料的芯中的影响。

参数	值
除气	
抽气时间	10 分钟
等待时间	30 – 120 秒
在腔室内部容许的最 大压力增加	5 – 50 毫托
预处理	
气体	氦气
流量	500 – 1500 sccm
处理时间	1 – 10 分钟
功率	100 – 1000 W
频率	13.56 MHz
频率模式	Cw
等离子体区	
[0260] 涂覆时间	10 – 20 分钟
壁温	$40 - 50^{\circ}\text{C}$
单体	1H,1H,2H,2H-全氟辛基丙烯酸酯
流量	30 – 100 sccm
电极 & 发生器	
涂覆期间的功率	50 – 500 W
频率	13.56 MHz
频率模式	cw
RF 电极温度	$30 - 50^{\circ}\text{C}$
压力	
基准压力	10 – 50 毫托
工作压力	20 – 150 毫托
疏油性水平 (ISO 14419-2010)	5

[0261] 表4:用于在1836升的腔室中在整个鞋靴结构中进行选择性涂覆的工艺参数

参数	值
预处理	
气体	氩气
流量	500 – 1500 sccm
处理时间	1 – 10 分钟
功率	100 – 1000 W
频率	13.56 MHz
频率模式	Cw
等离子体区	
涂覆时间	10 – 20 分钟
壁温	40 – 50°C
[0262] 单体	1H,1H,2H,2H-全氟辛基丙烯酸酯
流量	30 – 100 sccm
电极 & 发生器	
涂覆期间的功率	50 – 500 W
频率	13.56 MHz
频率模式	cw
RF 电极温度	30 – 50°C
压力	
基准压力	10 – 50 毫托
工作压力	20 – 150 毫托
疏油性水平	5
(ISO 14419-2010)	

[0263] 表4B:用于在1836升的腔室中在整个鞋靴结构中进行选择性涂覆的工艺参数

	样品	脱气?	预处理	涂覆?	WCA 外表面	WCA 内表面
[0264]	未涂覆的	否	否	否	0°	0°
	涂覆的 1	是	是	是	≥ 110°	≥ 110°
	涂覆的 2	否	是	是	≥ 110°	100° – 110°

[0265] 表4C:根据实施例2.1的在外表面和内表面上的水接触角。

[0266] 2.2耐磨损性-模拟使用

[0267] 为了获取在鞋靴的日常使用和尤其是使用时的磨损方面的洞察,将用于运动应用的涂覆的鞋靴制品用织物以前后运动的方式手动地进行擦拭。所述鞋靴制品根据表4中的工艺参数进行涂覆,其中在涂覆之前已经将系带移除,并且将外底用遮盖带进行遮盖以防止涂层沉积到所述外底上。

[0268] 该试验是测试所述涂层粘附到所述材料有多好,以及涂层沉积到所述材料的芯中有多好,因为在表面处的涂层的可能破坏将导致对于水的接触角的变小。

[0269] 擦拭的网状物表面对于水的接触角作为磨损周期数的函数进行测量。从图2显然的是,甚至在1000个磨损周期之后,涂覆的网状物织物的水接触角仍然在涂覆的鞋靴在开始磨损模拟之前的范围内。

[0270] 实施例3:减少的重量增加和改善的干燥时间

[0271] 2.1 在使用期间重量增加的减少

[0272] 2.1.1 试不不

[0273] 将运动鞋在具有1836升腔室体积的机器中以分批工艺根据表4的工艺参数进行涂覆。该等离子体腔室可容纳最多40-60双鞋靴。在涂覆时,将扣件从鞋靴制品移除并且根据表2在单独的过程中进行涂覆(鞋靴制品的选择性涂覆)。用于涂覆所述扣件的装置为490升的腔室,其中在单个批次中可涂覆150-250个扣件(系带)。

[0274] 所述鞋靴的涂覆工艺包括除气步骤、预处理步骤和等离子体聚合涂覆步骤。在开始预处理过程之前进行所述除气步骤以从腔室和鞋靴制品除去水分、空气和其它气体。所述预处理过程除去所述材料上的污染物,以在整个材料结构体中获得较好的涂覆。申请人已经发现,这种在整个鞋靴材料中的选择性涂覆导致涂覆的鞋靴制品增强的性能。

[0275] 之后,将所述系带放回到所述运动鞋中。将所述运动鞋在10升的水桶中在1分钟期间进行浸没,并且然后将鞋子抖动20次并之后进行称量。对于相同的但是未涂覆的鞋子进行相同的试验。

[0276] 图3呈现试验结果。显然,在仅一分钟浸没之后,未涂覆的运动鞋吸取40克水,而经等离子体涂覆的运动鞋具有仅9克的重量增加,意味着31克(其为运动鞋干重的9%)的重量增加减少。

[0277] 2.1.2 试验2:喷淋直接重量增加和耐久性

[0278] 此外,将来自不同品牌的6种不同类型的跑步和慢跑用运动鞋根据表4的工艺参数进行涂覆。在涂覆时,将扣件从鞋靴制品移除并且根据表2在单独的过程中进行涂覆(鞋靴制品的选择性涂覆)。

[0279] 对于6种不同类型的每一种在未涂覆的鞋子和涂覆的鞋子两者上进行鞋靴喷淋试验。所述鞋靴喷淋试验如下实施:

[0280] -称量浸没之前的鞋靴制品以获得干重;

[0281] -将疏水涂覆的短袜放到塑料脚模具上;

[0282] -将短袜-模具组合放置到鞋靴中;

[0283] -牢固地封闭扣件;

[0284] -将具有模具和短袜的鞋靴放置到器皿中以进行鞋靴喷淋试验;

[0285] -以60秒的持续时间向鞋靴上喷洒500ml水;

[0286] -通过颠倒放置容许鞋靴滴水10秒;

[0287] -取出短袜-模具组合;

[0288] -在急速运动中倒出进入但是尚未吸收的水;

[0289] -再次重量鞋靴制品(测试的鞋靴制品;最终重量)。

[0290] 如上所述计算以%计的喷淋直接重量增加(将以克计的重量增加除以干重乘以100),以及由根据本发明施加涂层得到的喷淋直接重量增加的减少。

[0291] 表6和图9显示所有6种类型的涂覆和未涂覆的鞋子的喷淋直接重量增加(%)和喷

淋直接重量增加的减少(%)。所有涂覆的鞋靴均具有1.5%或更低的喷淋直接重量增加,而所有未涂覆的鞋靴具有至少14.4%、高至甚至29.6%的喷淋直接重量增加。测量到至少89.6%的减少,这意味着涂覆的鞋靴的重量增加为相应的未涂覆的鞋靴的重量增加的10.4%或更低。

类型	喷淋直接重量增加(%)		
	未涂覆的	涂覆的	减少(%)
A	29.6%	1.1%	96.3%
B	14.4%	1.5%	89.6%
C	15.3%	0.4%	97.4%
D	17.9%	1.0%	94.4%
E	24.6%	1.1%	95.5%
F	22.8%	0.4%	98.2%

[0292] 表6:喷淋直接重量增加的值

[0294] 然后在涂覆的制品上将所述鞋靴喷淋试验重复另外44次。结果呈现在图10中,从其显然的是,甚至在45次鞋靴喷淋试验之后,喷淋直接重量增加仍然非常好,最大值为3.3%,其相比于未涂覆的制品仍然是显著的减少。

[0295] 2.1.3试验3:喷淋直接重量增加和耐久性

[0296] 将另一种类型的跑步用鞋靴根据表4的工艺参数进行涂覆。在涂覆时,将扣件从鞋靴制品移除并且根据表2在单独的过程中进行涂覆(鞋靴制品的选择性涂覆)。

[0297] 然后,将一个涂覆的制品用于现场试验,其中人跑步10次,每次5km,户外,共计50km。

[0298] 然后,鞋靴喷淋试验在该类型的2个未涂覆的鞋靴上、在该类型的2个涂覆的鞋靴上(未进行现场试验)和在经现场试验的制品上进行。由表7和图11显然的是,经现场试验的制品具有与涂覆的但是未经现场试验的鞋子类似的喷淋直接重量增加,并且涂覆的制品的喷淋直接重量增加比未涂覆的制品的喷淋直接重量增加低至少83.2%(现场试验50km的和未涂覆的-2进行比较)。

[0299]

描述	喷淋直接重量增加(%)
未涂覆的-1	21.4%
未涂覆的-2	19.7%
涂覆的-1	2.5%
涂覆的-2	1.6%
现场试验50km	3.3%

[0300] 表7:喷淋直接重量增加的值

[0301] 2.2快速干燥效果

[0302] 2.2.1喷淋干燥时间

[0303] 在所述鞋靴喷淋试验之后将2.1.3. 试验3的鞋靴以竖直位置进行干燥。喷淋干燥时间通过如下称量所述鞋靴而测量:对于1小时每5分钟,然后每15分钟直至5小时干燥时间,然后每30分钟直至它们是干燥的。

[0304] 所述鞋靴当所述重量增加减少到3%或更低时被视为干燥的。

[0305] 表8给出了来自2.1.3. 试验3的鞋靴的喷淋干燥时间：

[0306]

描述	喷淋干燥时间
未涂覆的-1	13h30
未涂覆的-2	11h30
涂覆的-1	0分钟
涂覆的-2	0分钟
现场试验50km	5分钟

[0307] 表7：喷淋干燥时间的值

[0308] 由表7显然的是，未涂覆的鞋靴需要长时间来干燥，具有12h30 (750分钟) 的平均喷淋干燥时间。对于涂覆的-未经现场试验的鞋靴，喷淋干燥时间相比于未涂覆的鞋靴的喷淋干燥时间缩短100%。对于经现场试验的鞋靴，喷淋干燥时间缩短96.7%，或者经现场试验的鞋靴的喷淋干燥时间为未涂覆的鞋靴的平均喷淋干燥时间的仅3.3%。

[0309] 2.2.2泡沫结构体

[0310] 将鞋靴中用作泡沫或网孔的开孔结构体用两种不同的等离子体工艺P1和P2根据表4进行涂覆。P1和P2之间的唯一区别为涂覆时间(P2长于P1)。

[0311] 将它们在器皿中浸没5分钟，其中在顶部放置5kg的重物以迫使水以大的程度进入(最坏的场景)。然后将它们从所述器皿取出并且将它们在环境空气下进行干燥。测量干燥时间并且将其定义为用于达到相比于它们的干重在5%重量增加以内的重量所需的时间。在未涂覆的泡沫上进行相同的试验。

[0312] 由图4显然的是，通过根据本发明沉积等离子体涂层，所述干燥时间大大缩短。

[0313] 2.2.3人造毛皮

[0314] 用于装饰休闲鞋的鞋靴制品并且用于将冬季和寒冷环境用的鞋靴的内部(内衬里)隔绝的作为绒面编织物(pile weave)的人造毛皮使用根据表5的工艺涂覆在辊上。进行了两个工艺P1和P2，其中P2的涂覆步骤速度高于P1的涂覆步骤速度(在等离子体区中较短的停留时间)。

[0315] 未处理的且等离子体涂覆的人造毛皮的A4-尺寸的片材在浸没试验中进行试验。将它们在室温下放置在10cm水下的篮子中5分钟，其中将2kg的重物放置到所述篮子的顶部上以防止样品升起和在水中漂浮。之后，将它们从所述篮子取出并且容许其以竖直位置以进行滴水 and 干燥。在1、2、3、4和5分钟的干燥时间之后计算相比于干重的重量增加。

参数	值
预处理	
气体	氩气
流量	500 – 1500 sccm
处理速度	6 m/分钟
功率	1000 – 5000 W
频率	13.56 MHz
频率模式	cw
等离子体区	
等离子体区的长度	6 m
涂覆步骤的速度	2 m/分钟
张力	1.5 kg (15 N)
壁温	40 – 50 °C
电极 & 发生器	
[0316] 电极配置	M/RF/M/RF/RF/M/RF/M
等离子体类型	一次
涂覆期间的功率	100 – 500 W
频率	13.56 MHz
频率模式	cw
RF 电极温度	30 – 35 °C
单体	1H,1H,2H,2H-全氟辛基丙烯酸酯
流量	50 – 150 sccm
压力	
基准压力	10 – 50 毫托
工作压力	20 – 80 毫托
在涂覆期间在等离子体区中的停留时间	3 分钟
疏油性水平	5
(ISO 14419-2010)	

[0317] 表5

[0318] 由图5显然的是,未处理的人造毛皮趋于吸取大量水分,特别是绒面编织物材料的背层。一旦被涂覆,则重量增加大大减少并且干燥时间短得多。如果将所述干燥时间定义为达到5%或更小的重量增加所需的时间,则P2具有仅4分钟的干燥时间,而未涂覆的材料在5分钟的干燥之后仍然具有207%的重量增加。

[0319] 实施例4:透气性

[0320] 将聚酯(PES)织物通过根据本发明的方法使用表5的工艺参数涂覆在1.6m宽的辊上,包括预处理步骤和等离子体聚合涂覆步骤。将相同的织物通过传统的轧-烘-焙(pad-dry-cure)涂覆工艺进行涂覆。

[0321] 在所有的织物上测试透气性,并且在水蒸气渗透性和空气渗透性方面进行评价。

[0322] 4.1水蒸气渗透性

[0323] 水蒸气渗透性为来自脚的鞋靴制品内侧的湿气的传输(转移)的程度。使用时,脚的温度升高并且产生汗液。水蒸气和由此蒸发的汗液以及热量的释放对于鞋靴的终端用户的良好舒适度是必要的。

[0324] 水蒸气渗透性根据ASTM E96 (1995) 进行测试,并且测量二氧化硅粒料的以 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 的重量增加。该重量增加来自通过织物的水蒸气的吸收,同时将该织物放置在 20°C 和65%相对湿度下的封闭环境中。

[0325] 每个织物具有对于该织物特异性的水蒸气渗透性,因为织物结构、编织物图案、开口度、聚合物类型等均可影响固有的水蒸气渗透性。

[0326] 图6呈现织物(未处理的、常规涂覆的和等离子体涂覆的)的水蒸气渗透性的结果。

[0327] 显然的是,等离子体涂覆的织物的水蒸气渗透性高于通过常规轧-烘-焙工艺涂覆的织物的水蒸气渗透性。此外,等离子体涂覆同样地增强织物的水蒸气渗透性,因为水蒸气未被织物纤维所吸收,其中对于未处理的织物,纤维趋于一定程度地吸收水分。由图7还显然的是,常规的涂层降低测试的织物的水蒸气渗透性,因为该涂层趋于堵塞织物中的开口,或至少减少织物中的开口的尺度。

[0328] 4.2空气渗透性

[0329] 空气渗透性是织物的热量释放和开口度的程度。其根据ISO9237 (1995) 测量,其测量当在织物的两面处维持100-200Pa的恒定压力差时穿过织物的空气量(以 $1/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 计)。

[0330] 图7呈现织物(未处理的、常规涂覆的和等离子体涂覆的)的空气渗透性的结果。使用根据表5的工艺获得等离子体涂覆的样品。显然的是,等离子体涂覆的织物的空气渗透性高于通过常规轧-烘-焙工艺涂覆的织物的空气渗透性,并且在与未处理的织物的空气渗透性相同的范围内。

[0331] 未涂覆的、常规涂覆的、和根据表5等离子体涂覆的PES织物的SEM-检测(图8)清楚地显示出,等离子体涂层覆盖单根纱线,但是常规涂层覆盖多根纱线、将这些胶合在一起和限制透气性。

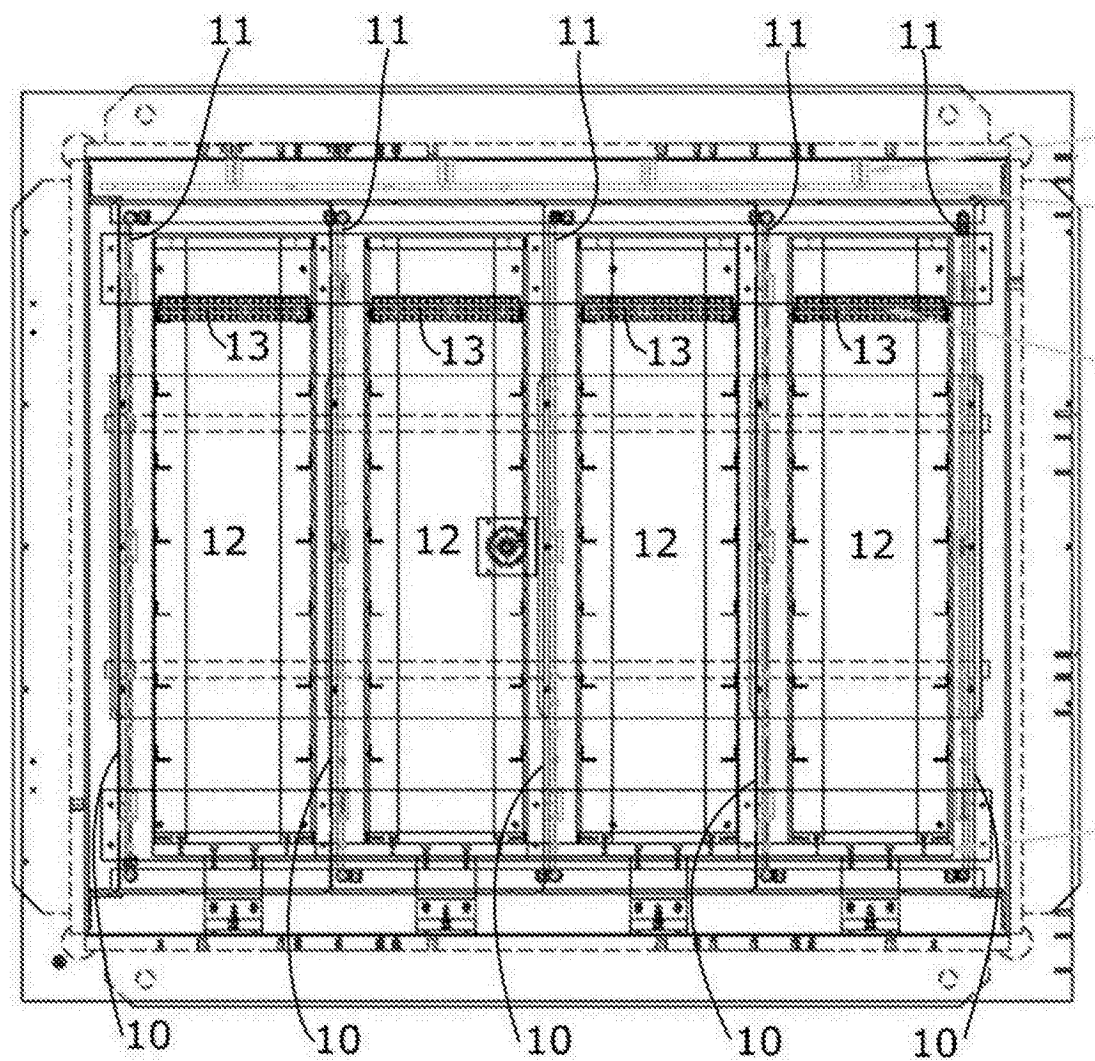


图1

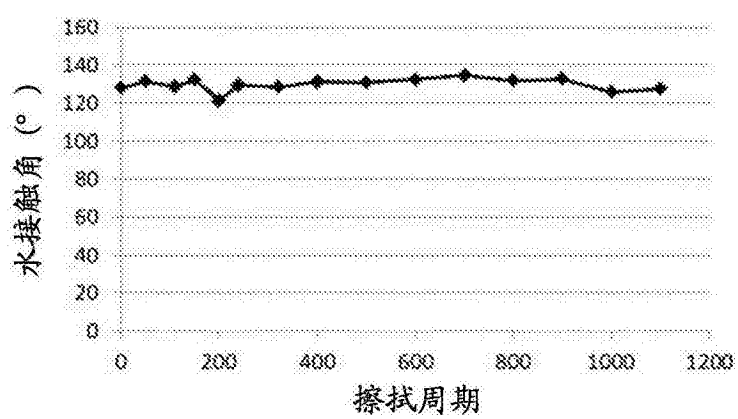


图2

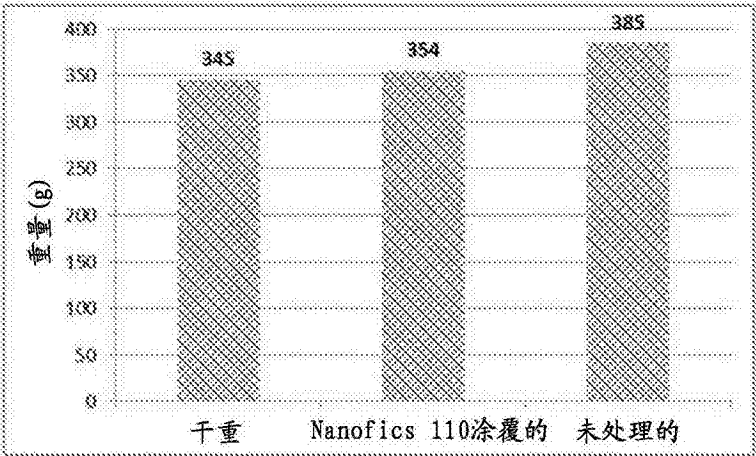


图3

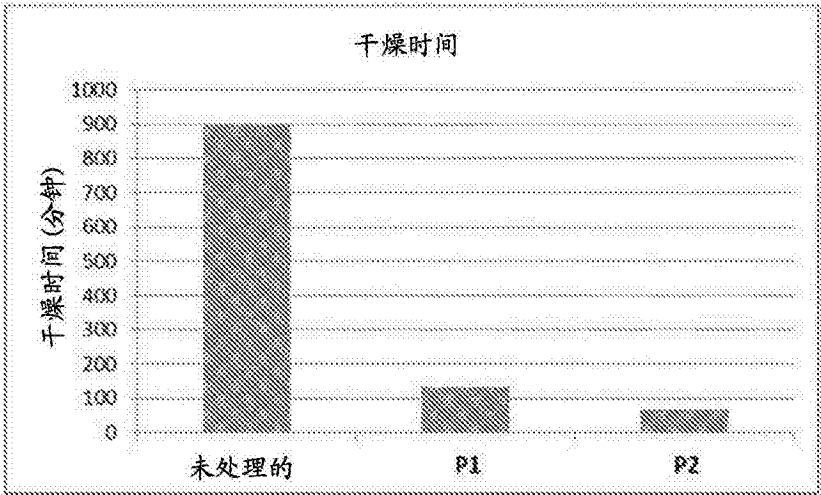


图4

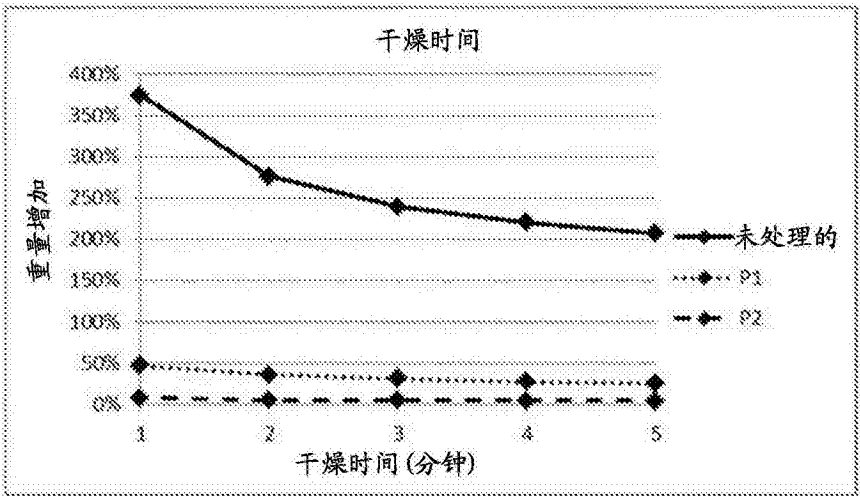


图5

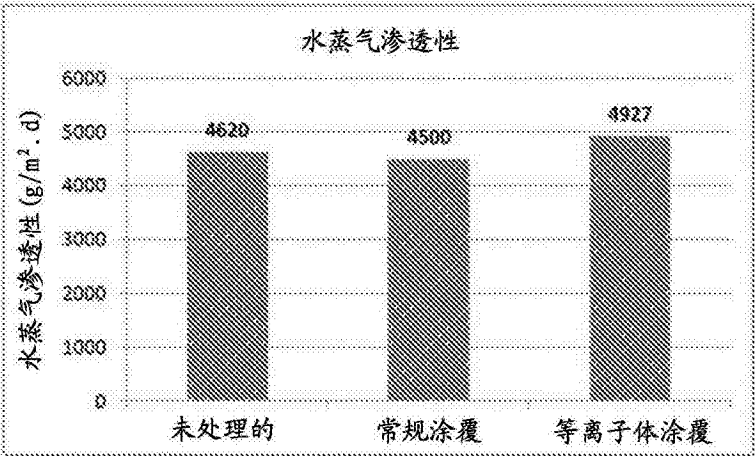


图6

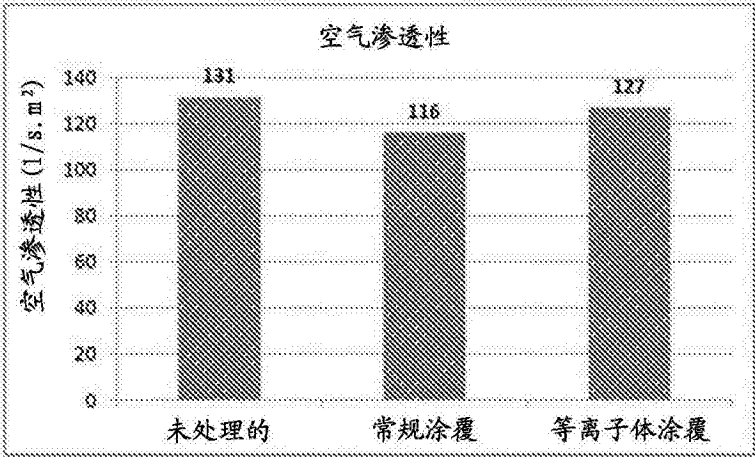


图7

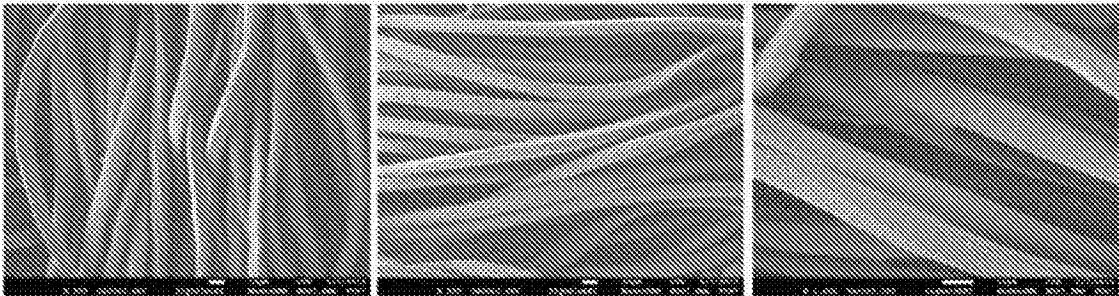


图8

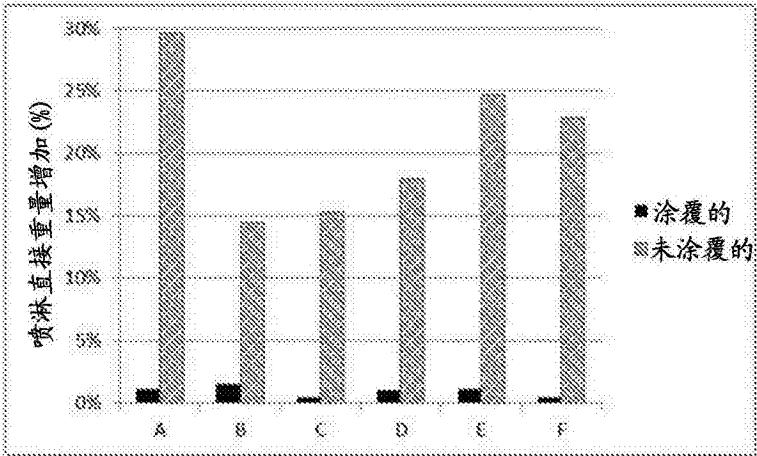


图9

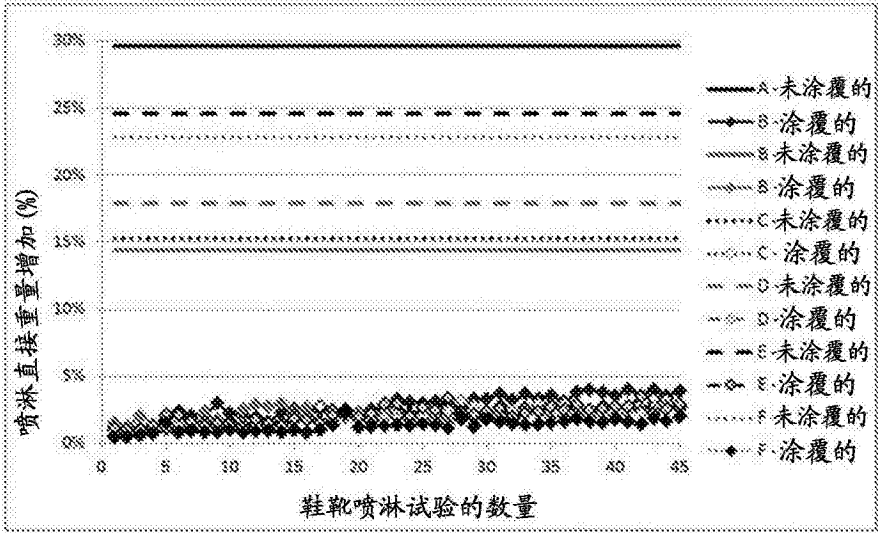


图10

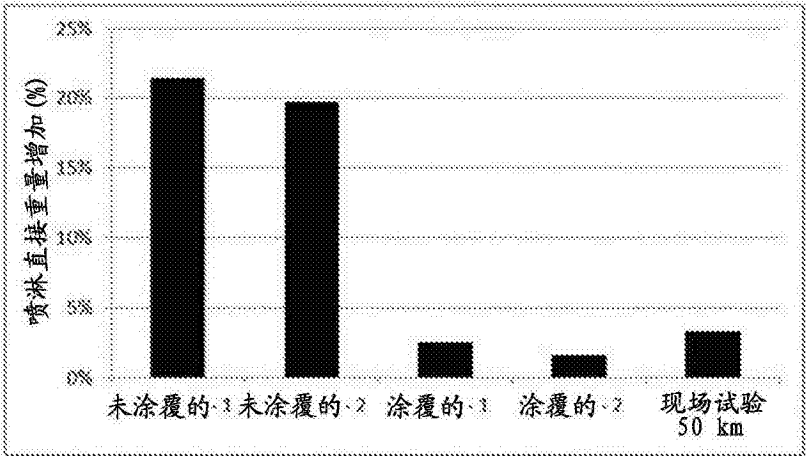


图11