

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

91141820

※申請日期：

97.10.30

※IPC 分類：

D06M 10/2 (2006.01)

D06M 14/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C8F 2/52 (2006.01)

新穎方法

G8J 7/6 (2006.01)

NOVEL METHOD

B05D 7/4 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

A43B 7/2 (2006.01)

姓名或名稱：(中文/英文)

英商P2I有限公司

P2I LTD

代表人：(中文/英文)

史帝芬 柯森

COULSON, STEPHEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國OX14 4SA牛津郡亞賓頓街米爾頓公園中央區127號第14區

UNIT 14, CENTRAL 127, MILTON PARK, ABINGDON,

OXFORDSHIRE, OX14 4SA, UNITED KINGDOM

國籍：(中文/英文)

英國 U.K.

三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

史帝芬 柯森

COULSON, STEPHEN

國籍：(中文/英文)

英國 U.K.

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 英國；2007年10月30日；0721202.0

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種用於處理在使用中受到彎曲之物品以減少使用期間隨著時間其對滲水敏感性之方法以及經此處理之物品。

【先前技術】

電漿沉積方法已經頗廣泛地用來沉積聚合塗層到諸多表面上，以及尤其織物表面之上。較之習用的濕式化學法，此方法公認為為產生極少廢棄物之清潔乾式方法。使用此方法，自經受電場之有機分子產生電漿。當於基板存在下完成此處理時，電漿中化合物自由基聚合到基板上。

傳統的聚合物合成往往產生含有顯示與單體化學類型非常類似之重複單元的結構，而使用電漿產生的聚合物網絡可極為複雜。形成的塗層之性質可取決於基板之本質以及使用之單體的本質以及沉積其的條件。

WO 2007/083124敘述藉由利用在處理諸多包括鞋子之時髦配件方面之電漿聚合技術，以保護尤其精緻的織物免遭油或水破壞，以及製造基本上防水的物品諸如鞋子。

【發明內容】

本發明者現已發現：藉由使用電漿增強技術，不但可以實現高度防水保護而且顯著地增加使用中物品耐滲水之持久性。

因此，本發明提供一種用於處理在使用中受到彎曲之物品以減少其在使用期間隨著時間對滲水敏感性之方法，該

方法包括在物品表面上形成斥水劑塗層或表面改質。

【實施方式】

斥水劑塗層可由離子化作用或活化技術比如電漿處理形成。

斥水劑塗層可藉由其他方法例如藉由浸漬或施加襯墊得以應用。斥水劑塗層可以包括含氟聚合物例如聚四氟乙烯(PTFE)。或者，斥水劑塗層可以包括碳氫化合物或矽基整理劑。示例包括由Dupont製造之Teflon™以及由Ciba製造之Oleophobol™。

本發明提供一種在使用中於彎曲期間增加物品耐滲水持久性之方法。此點尤其有利於例如在日常使用期間經受大量的彎曲應變之鞋類物品，比如鞋子以及尤其運動鞋，諸如跑鞋或訓練鞋。

鞋類物品比如鞋子的鞋面一般包括縫合，或組合鞋面不同構成部分或作為裝飾。出於美學考慮，縫合經常位於鞋子的前部，且大多數縫合趨向位於鞋類物品彎曲點處。在使用期間，鞋類物品之彎曲使因縫合產生之針孔扭曲且尺寸增加。本發明方法提供可耐受由於彎曲引起之鞋面針孔變形或者尺寸增加之斥水劑塗層。

本發明方法提供施加至鞋類或結構化鞋面同時允許鞋類或結構化鞋面保持透氣性之斥水劑塗層。

藉由處理整體鞋類物品或整體鞋類物品之結構化鞋面，產生改良之防水性。此外，處理整體鞋類物品或整體鞋類物品之結構化鞋面確保具有孔洞例如針孔以及接縫之鞋面

區域受到處理。此等區域為在彎曲期間承受應力之區域。

然而，此方法可以合適地應用於在使用中經受彎曲，並因而需要高度防水保護連同使用中耐滲水之持久性的其他物品。適宜物品包括例如帳篷、雨篷、傘和睡袋。

根據本發明方法增加物品耐滲水之持久性有能夠使用比較平價物品而不需犧牲所得達到之防水保護程度及持久性的優點。例如，就運動鞋而言，根據本方法處理鞋子避免需要複雜生產技術，來引入比較便宜的鞋子可使用的物理障壁比如薄膜和裝置。

在一個實施例中，物品包括鞋類物品或者鞋類物品之結構化鞋面。因此可能處理鞋類物品之全部，例如完整的鞋。或者，可能處理例如鞋子之結構化鞋面，然後附著於鞋底以形成鞋類物品。鞋類物品或者結構化鞋面可以進一步包括鞋帶。

在一個實施例中，使用之離子化作用或者活化技術為電漿處理，尤其電漿沉積。

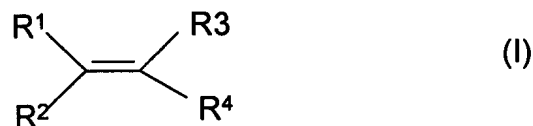
因此，根據一個實施例，本發明方法包括使物品暴露至氣態電漿歷經足以在該物品表面上產生保護層之時間。

表述"保護層"意指提供一些對抗液體破壞的保護，尤其為液體(比如油-和水-)排斥性的層，尤其聚合層。物品所防止之液體來源包括環境的液體，比如水，尤其雨水，及可能意外濺出之任何其他的油或液體。

可以適宜地使用進行電漿聚合以於物品表面上形成防水聚合塗層之任何單體化合物或者氣體。可使用之適宜單體

包括工藝上為吾人所熟知可藉由電漿聚合於基板上產生防水聚合塗層之類，包括例如具有反應性官能團之碳質化合物、尤其實質上主要為 $-\text{CF}_3$ 之全氟化合物(參見WO 97/38801)、全氟烯烴(Wang等人、Chem Mater 1996, 2212-2214)、視情況包含鹵素原子之含氫不飽和化合物或具有至少10個碳原子之全鹵化有機化合物(參見WO 98/58117)、包括二個雙鍵之有機化合物(WO 99/64662)、具有至少5個碳原子(視情況間夾有雜原子)之視情況經取代烷基鏈之飽和有機化合物(WO 00/05000)、視情況經取代之炔(WO 00/20130)、聚醚取代烯烴(US 6,482,531B)和包含至少一個雜原子之大環(US 6,329,024B)，所有內容於此藉由引用之方式併入。

較佳地，藉由將物品暴露至包括化學式(I)化合物之電漿



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 獨立地選自氫、烷基、鹵烷基或視情況經鹵基取代之芳基；且 R^4 為 $\text{X}-\text{R}^5$ ，其中 R^5 為烷基或鹵烷基， X 為鍵結；化學式 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Y}-$ ，其中 n 為介於1至10之間之整數且 Y 為鍵結或者磺醯胺基團；或者基團 $-(\text{O})_p\text{R}^6(\text{O})_q(\text{CH}_2)_t-$ ，其中 R^6 為視情況經鹵基取代之芳基， p 為0或者1， q 為0或者1和 t 為0或者介於1至10之間之整數，其限制條件為當 q 為1時， t 不為0，歷經足以在該物品表面上形成保護聚合層的時間，而於物品(諸如鞋子)上

提供聚合層。

適宜的用於 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^5 之鹵烷基為氟烷基。烷基鏈可能是直鏈或者支鏈並可以包括環狀部分。

對於 R^5 ，烷基鏈適宜地包括2個或更多碳原子，適宜地2至20個碳原子，較佳地，6至12個碳原子。

對於 R^1 、 R^2 和 R^3 ，烷基鏈一般具有1至6個碳原子較佳。

R^5 為鹵烷基較佳，全鹵化烷基更佳，尤其化學式 C_mF_{2m+1} 之全氟化烷基，其中 m 為大於等於1的整數，適宜地為1至20，4至12較佳，比如4、6或者8。

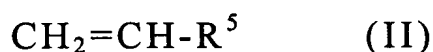
用於 R^1 、 R^2 和 R^3 之適宜的烷基具有1至6個碳原子。

在一個實施例中， R^1 、 R^2 和 R^3 中至少一基團為氫。在一個特殊的實施例中， R^1 、 R^2 和 R^3 全部為氫。然而，在一個進一步之實施例中， R^3 為烷基，比如甲基或丙基。

當 X 為 $-C(O)O-$ $-C(O)O(CH_2)_nY-$ 時， n 為提供適當之間隔基團的整數。尤其， n 為1至5，2較佳。

用於 Y 之適宜的磺醯胺基團包括化學式 $-N(R^7)SO_2-$ 之類，其中 R^7 為氫或烷基，比如 C_{1-4} 烷基，尤其甲基或乙基。

在一個實施例中，化學式(I)的化合物為化學式(II)之化合物



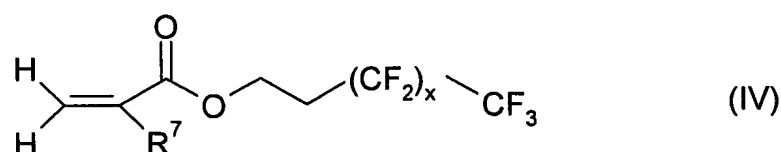
其中 R^5 為如以上關於化學式(I)所定義。

在化學式(II)之化合物中，化學式(I)之 X 為鍵結。

然而在一較佳實施例中，化學式(I)的化合物為化學式(III)之丙烯酸酯



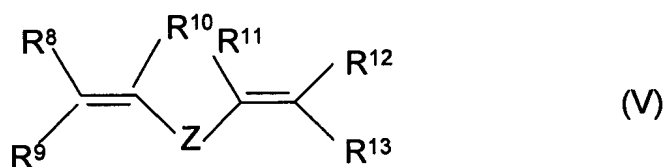
其中 n 和 R^5 如以上關於化學式(I)所定義， R^7 為氫、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 鹵烷基。尤其 R^7 為氫或 C_{1-6} 烷基，比如甲基。化學式(III)之化合物一個特殊的示例為化學式(IV)的化合物



其中 R^7 為如以上所定義，尤其為氫， x 為1至9之整數，例如4至9，7較佳。該種情況下，化學式(IV)的化合物為丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-十七氟癸酯。

或者，聚合塗層可由使物品暴露於電漿歷經足以在表面上形成聚合層之時間而形成，該電漿包括一種或多種有機單體化合物，其中至少一種包括二個碳-碳雙鍵。

適宜地，具有一個以上雙鍵之化合物包括化學式(V)之化合物

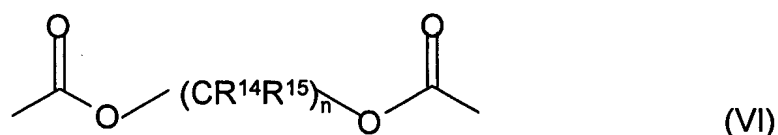


其中 R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 皆獨立地選自氫、鹵基、烷基、鹵烷基或視情況經鹵基取代之芳基； Z 為橋聯基團。

用於化學式(V)化合物的適宜橋聯基團 Z 之示例在聚合體

工藝上為吾人所熟知。尤其其包括可間夾有氧原子之視情況經取代之烷基。用於橋聯基團Z之適宜可選取代基包括全鹵化烷基，尤其全氟化烷基。

在一個尤佳實施例中，橋聯基團Z包括一或多個鹽氧基或者酯基。尤其，化學式Z之橋聯基團為子式(VI)之基團

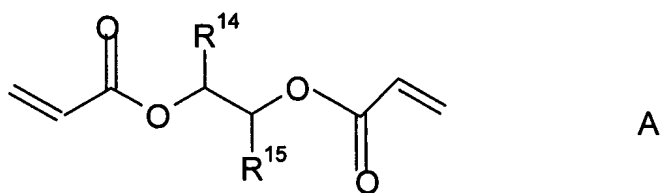


其中n為1至10之整數，適宜地為1至3， R^{14} 和 R^{15} 獨立地選自氫、烷基或鹵烷基。

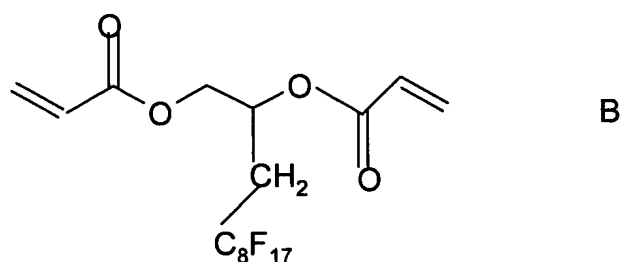
R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 適宜地為鹵烷基，比如氟烷基或氫。尤其其全部為氫。

適宜化學式(V)的化合物包含至少一個鹵烷基，全鹵化烷基較佳。

化學式(V)化合物之特殊的示例包括以下：



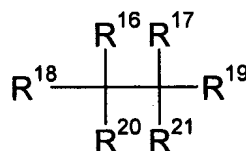
其中 R^{14} 和 R^{15} 如以上所定義，其限制條件為 R^{14} 或 R^{15} 中至少一個非氫。此類化合物一個特殊示例為化學式B的化合物。



在另一態樣中，聚合塗層由將物品暴露至包括單體的飽和有機化合物之電漿歷經足以在表面上形成聚合層之時間而形成，該化合物包括視情況間夾有雜原子而具有至少5個碳原子之視情況經取代烷基鏈。

本發明所使用之術語"飽和"意思指單體在非芳環部分之二個碳原子之間不含多重鍵(即雙鍵或者參鍵)。術語"雜原子"包括氧、硫、矽或者氮原子。當烷基鏈被間夾有氮原子時，其將被取代以形成第二或第三胺。同樣地，矽將適當地由例如二個烷氧基取代。

尤其適宜的單體有機化合物為化學式(VII)之類



(VII)

其中 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 獨立地選自氫、鹵基、烷基、鹵烷基或者視情況經鹵基取代之芳基； R^{21} 為 $\text{X}-\text{R}^{22}$ ，其中 R^{22} 為烷基或鹵烷基， X 為鍵結；化學式 $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{Y}-$ ，其中 x 為 1 至 10 之整數且 Y 為鍵結或者磺醯胺基團；或者基團 $-(\text{O})_p\text{R}^{23}(\text{O})_s(\text{CH}_2)_t-$ ，其中 R^{23} 為視情況經鹵基取代之芳基， p 為 0 或者 1， s 為 0 或者 1，且 t 為 0 或者 1 至 10 之整數，其限制條件為為當 s 為 1 時， t 不為 0。

適宜的鹵烷基 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 為氟烷基。烷基鏈可能是直鏈或者支鏈並可以包括環狀部分和具有例如 1 至 6 個之碳原子。

對於 R^{22} ，烷基鏈適宜地包括1個或更多碳原子，適宜地為1至20個碳原子，較佳地，6至12個碳原子。

R^{22} 為鹵烷基較佳，全鹵化烷基更佳，尤其化學式 C_zF_{2z+1} 之全氟化烷基，其中 z 為大於等於1的整數，適宜地為1至20，6至12較佳比如8或者10。

當 X 為 $-C(O)O(CH_2)_yY-$ 時， y 為提供適當之間隔基團的整數。尤其， y 係為1至5，2較佳。

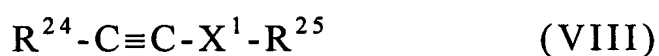
用於 Y 之適宜的磺醯胺基團包括化學式 $-N(R^{23})SO_2-$ 之類，其中 R^{23} 為氫、烷基或鹵烷基，比如 C_{1-4} 烷基，尤其甲基或乙基。

用於本發明方法之單體化合物包括視情況經鹵基取代之 C_{6-25} 烷烴較佳，尤其全鹵化烷烴，尤其全氟化烷烴。

或者，進一步地，物品暴露於包括視情況經取代之炔烴的電漿歷經足以在表面上形成聚合層之時間。

適宜地用於本發明方法之炔烴化合物包括包含一個或多個碳-碳參鍵之碳原子鏈。此鏈可視情況間夾有雜原子和可以攜帶包括環及其他官能團之取代基。適宜的鏈，其可為直鏈或者支鏈，具有2至50個碳原子，更適宜地6至18個碳原子。其可存在於用作初始物質之單體中，或者可能產生在施加電漿時於單體中產生，例如藉由開環。

尤其適宜的單體有機化合物為化學式(VIII)之類



其中 R^{24} 為氫、烷基、環烷基、鹵烷基或者視情況經鹵基

取代之芳基；

X^1 為鍵結或者橋聯基團；且

R^{25} 為烷基、環烷基或者視情況經鹵基取代之芳基。

適宜的橋聯基團 X^1 包括如下化學式之基團

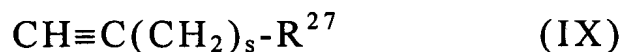
$-(CH_2)_s-$, $-CO_2(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_pO(CH_2)_q-$, $-(CH_2)_pN(R^{26})CH_2)_q-$, $-(CH_2)_pN(R^{26})SO_2-$, 其中 s 為 0 或者 1 至 20 之整數, p 和 q 獨立地選自 1 至 20 之整數; R^{26} 為氫、烷基、環烷基或者芳基。特殊的烷基 R^{26} 包括 C_{1-6} 烷基、尤其甲基或者乙基。

當 R^{24} 為烷基或者鹵烷基時, 它一般具有 1 至 6 個碳原子較佳。

適宜的鹵烷基 R^{24} 包括氟烷基。烷基鏈可為直鏈或者支鏈並可以包括環狀部分。然而 R^{24} 為氫較佳。

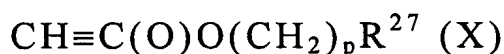
R^{25} 為鹵烷基較佳, 全鹵化烷基更佳, 尤其化學式 C_rF_{2r+1} 之全氟化烷基, 其中 r 為大於等於 1 的整數, 適宜地為 1 至 20, 6 至 12 較佳比如 8 或者 10。

在一個較佳實施例中, 化學式 (VIII) 的化合物為化學式 (IX) 之化合物



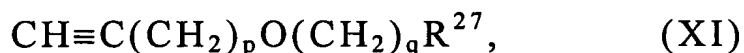
其中 s 如以上所定義且 R^{27} 為鹵烷基, 尤其全鹵化烷基比如 C_{6-12} 全氟代基團, 如 C_6F_{13} 。

在另一較佳實施例中, 化學式 (VIII) 的化合物為化學式 (X) 之化合物



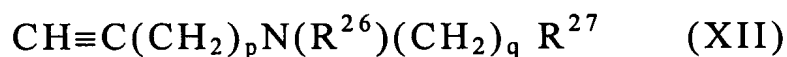
其中 p 為 1 至 20 之整數，並且 R^{27} 為如以上與化學式 (IX) 有關所定義，尤其基團 C_8F_{17} 。在該情況下，較佳地， p 為 1 至 6 之整數，2 最佳。

化學式 (I) 之化合物之其他示例為化學式 (XI) 之化合物



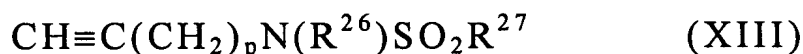
其中 p 如以上所定義，但是尤其為 1， q 如以上所定義，但是尤其為 1，且 R^{27} 為如以上與化學式 (IX) 有關所定義，尤其基團 C_6F_{13}

或者化學式 (XII) 之化合物



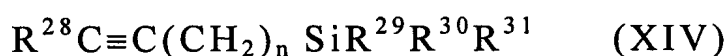
其中 p 如以上所定義，但是尤其為 1， q 如以上所定義，但是尤其為 1， R^{26} 如以上所定義以及尤其為氫， R^{27} 為如以上與化學式 (IX) 有關所定義，尤其基團 C_7F_{15}

或者化學式 (XIII) 之化合物



其中 p 如以上所定義，但是尤其為 1， R^{26} 如以上所定義以及尤其為乙基， R^{27} 為如與化學式 (IX) 有關所定義，尤其基團 C_8F_{17} 。

在另一實施例中，用於本方法之炔烴單體為化學式 (XIV) 之化合物



其中 R^{28} 為氫、烷基、環烷基、鹵烷基或視情況經鹵基取代之芳基， R^{29} 、 R^{30} 以及 R^{31} 獨立地選自烷基或烷氧基，尤

其C₁₋₆烷基或烷氧基。

較佳基團R²⁸為氫或烷基，尤其C₁₋₆烷基。

較佳基團R²⁹、R³⁰以及R³¹為C₁₋₆烷氧基，尤其乙氧基。

以有效方式進行電漿聚合之精確條件取決於諸如聚合體性質、待處理物品等等因素，使用之工藝上為吾人所熟知之常規方法決定。

用於本發明方法之適宜電漿包括藉由射頻(RF)、微波或直流電(DC)產生之非平衡電漿。其可如工藝上為吾人所熟知般地於大氣壓或者次氣壓下操作。尤其，其藉由射頻(Rf)產生。

可使用不同的設備產生氣態電漿體。一般此類包括於其中產生電漿之容器或電漿室。此類設備之特殊示例敘述於如WO 2005/089961以及WO 02/28548中，但是可使用諸多其他習用的電漿產生儀器。

在此方法中，一般而言，待處理之基板與能產生目標聚合物而基本上為氣態的一或多種單體一起放置於電漿室內，於室內啟動輝光放電且施加可較佳地為脈衝形式之適宜電壓。

本發明所使用之表述"基本上為氣態的"意指單獨或混合之氣體或蒸氣以及氣溶膠。

存在在電漿室內的氣體包括單一種單體之蒸汽，但若需要，其可與運載氣體組合，特別係與惰性氣體諸如氫或氫氣組合。特別地，氫係較佳的運載氣體(若需要載氣時)，因為此可使單體之碎裂降到最低。

當以混合物形式使用時，單體蒸汽與運載氣體之相對量係適合地根據在技術中係傳統的程序確定。添加之單體的量在某種程度上取決於使用之特殊單體的本質，所處理之基板的本質，電漿室之尺寸等。通常，在傳統室之情況中，以50-1000毫克/分鐘之量輸送單體，例如按10-150毫克/分鐘之速率。然而吾人應瞭解，速率將極大程度地視選擇的反應器大小以及要求一次處理之基板的數量而改變；此又取決於考慮諸如年生產量以及資本支出。

運載氣體諸如氬，係適當地於固定速率投予，例如處於自5-90標準立方厘米/分鐘(sccm)，例如自15-30 sccm。在一些情況中，單體與運載氣體之比率將在100:0至1:100之範圍內，例如在自10:0至1:100之範圍內，並且特別地約在1:0至1:10內。選擇精確的比率將確保達到方法需要的流率。

在一些情況中，初期持續功率電漿可投入室內例如歷經自15秒至10分鐘，例如自2-10分鐘。此可作為表面預處理步驟，確保單體使其本身輕易附著在表面上，以使得當聚合發生時，塗層"生長"在表面上。在導入單體至室內前可在僅惰性氣體的存在下執行預處理步驟。

接著至少當單體存在時，電漿係適合轉到脈衝電漿以允許進行聚合。

在所有情況中，輝光放電適合由施加高頻電壓啟動，例如13.56 MHz。此係使用電極施加，電極可在室內或室外，但大室及小室通常分別使用。

以至少1標準立方厘米/分鐘(sccm)適合的提供氣體、蒸汽或氣體混合物並且較佳地在範圍1至100 sccm中。

在單體蒸汽的情況中，此係適合的按80-1000毫克/分鐘的速率提供，同時應用連續的或者脈衝電壓。然而，於工業規模應用，固定總數單體輸送為更適合的，其隨所定義之處理時間而變化，且同時取決於單體性質以及要求之技術效果。

使用任何常規方法輸送氣體或者蒸汽入電漿室。例如：其可被吸入、注射或泵送入電漿區域。尤其，其中，使用電漿室，由於使用抽空泵所引起室內壓力減少，氣體或者蒸汽可被吸入室內。或者，其可被泵入、噴霧入、滴入、靜電離子化子化或者注入室內或者藉由任何其他用於輸送液體或者蒸汽之已知方式輸送。

適宜地使用維持介於0.1至400 mtorr之間之壓力之化學式(I)化合物實行聚合。

所施加電場之適宜功率為5至500 w，適宜地約10-200之瓦峰值功率，以連續的或者脈衝場形式施加。如果要求脈衝形式，其可以產生極低平均功率之順序列施加，例如其中連通時間：斷電時間在1:500至1:1500範圍內的順序。此種順序的特殊示例為其中功率連通20-50 μs (例如約30 μs)且斷電1000 μs 至30000 μs (尤其約20000 μs)之順序。如此獲得之典型平均功率為0.01 W。

處理一批鞋子所需之總RF功率係適當地施加30秒鐘至90分鐘、1分鐘至10分鐘較佳，其取決於化學式(I)的化合物

以及此批待加強物品之類型以及數目。

適宜地，使用具有足以容納物品比如帳篷和睡眠袋之體積的電漿室。

根據本發明用於處理物品之尤其適宜的儀器以及方法敘述於WO 2005/089961，其內容於此藉由引用之方式併入。

尤其，當使用此類型高容量的室時，藉由電壓產生脈衝場形式電漿，平均功率0.001至 500 W/m³，例如在0.001至 100 W/m³且適宜地為0.005至0.5 W/m³。

此類條件尤其適合於大型室內沉積優質均勻塗層，例如，其中電漿區具有大於500 cm³之體積，例如0.1 m³或更多，如0.5 m³-10 m³，適宜地約為1 m³之室。如此形成的層具有良好機械強度。

選擇室的維度以便容納待處理之特殊物品。例如，一般圓柱形的室可適合大量應用，但是必要時，可構造長條形的或者矩形的室或者甚至立方形的室，或者任何其他適宜的形狀。

此室可為可密封容器以用於分批法，或者它包括用於物品之進口和出口以用於半連續處理。尤其後者，使用高容量泵，維持為產生室內電漿區放電所必需的壓力條件，其為習用的，例如在具有"鳴笛發出"之裝置內。然而，其為可能的是，在大氣壓力下或者接近於大氣壓力下，處理鞋類物品而無"鳴笛發出"的必要。

所施加之場的適宜功率為20至500 W，適宜地約100 W峰值功率，以脈衝場形式施加。以產生極低平均功率之順

序施加脈衝，例如在1:3至1:1500範圍內之連通時間：斷電時間比例之順序，取決於使用單體氣體之性質。儘管對於難以聚合之單體，連通時間：斷電時間比例範圍可能在此範圍之下端，例如1:3至1:5，但使用1:500至1:1500之連通時間：斷電時間比例，可進行諸多聚合。此種順序的特殊示例為其中功率連通20-50 μs (例如約30 μs)，而斷電1000 μs 至30000 μs (尤其約20000 μs)之順序。如此獲得之典型平均功率為0.01 W。

該場適當地施加30秒鐘至90分鐘，較佳為5至60分鐘，其取決於單體以及基板的性質，以及要求的目標塗層之性質。

如上所述根據本方法已經處理以及新的物品形成本發明再另一態樣。

因此，尤其，本發明提供根據如上所述之方法處理之鞋子。較佳處理為如以上概述之方式。

本發明現將藉由實例得以具體敘述。

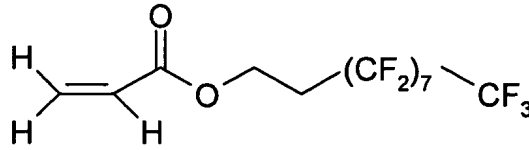
實例1

4雙高爾夫球鞋放入300升處理體積之電漿室內。此室經由質量流量控制器及/或液體質量流量控制器、混合注射器或者視情況而使用之單體儲罐連接至所要求之氣體或蒸氣供應。

抽空此室至3-10 mtorr基礎壓力，之後使氦以20 sccm進入室內，直到達到80 mtorr壓力。然後，使用RF，在13.56兆赫、300瓦下，持續功率電漿放電持續4分鐘。

此時期後，化學式如下之丙烯酸1H, 1H, 2H, 2H-十七氟

癸酯 (CAS # 27905-45-9)



以每分鐘120毫克的速度放入室內，電漿轉到脈衝式電漿，連通時間為30微秒，斷電時間20毫秒，100瓦峰值功率，持續40分鐘。40分鐘後，關閉電漿電源以及反應的氣態產物、蒸氣，抽空此室至基礎壓力。然後，此室與大氣相通，移出鞋子。

根據標準試驗方法，在伸展彎曲之後(20毫米浸入深度，50,000次彎曲)，測試其耐滲水持久性。結果與相同但未經處理鞋子比較。

在大多數情況下，較之未處理鞋子，處理鞋子具有顯著更高的滲水以前之彎曲數目，其從圖表1呈示之結果可知。在此圖表裏，A欄顯示：較之未處理鞋子(陰影的)，根據上述方法處理之薄膜、接縫密封的、防水的皮鞋所獲得之結果(無陰影的)。B、C和D欄分別顯示接縫密封的、防水的而無薄膜皮鞋所獲得之結果(B)、僅防水的皮鞋(也就是說，無薄膜或者接縫密封的)(C)以及不防水的皮鞋(D)以及相應未處理的對應物。就一切情況而論，處理鞋子之滲水持久性超過行業標準要求，然而所有之未處理鞋子包括含薄膜之類，顯示出無法接受的耐滲水持久性。

【圖式簡單說明】

圖1顯示用於耐滲水持久性之測試結果。

五、中文發明摘要：

一種用於處理在使用中會受到彎曲之物品，以減少在使用期間中隨著時間之經過其對於滲水的敏感性之方法，該方法包括：藉由離子化作用或活化技術，在物品表面上形成斥水劑塗層或表面改質。

六、英文發明摘要：

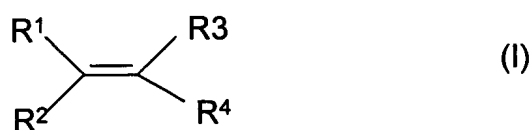
A method for treating an item which, in use, is subjected to flexing, to reduce its susceptibility to water penetration over time during use, said method comprising forming a water repellent coating or surface modification on the surface of the item by ionisation or activation technology.

十、申請專利範圍：

1. 一種用於處理在使用中經受到彎曲之鞋類物品或者鞋類物品的結構化鞋面以減少在使用期間中隨著時間之經過其對於滲水的敏感性之方法，其包括在鞋類物品或結構化鞋面之表面上形成斥水劑塗層或表面改質。
2. 如請求項1之方法，其中該斥水劑塗層或者表面改質係藉由離子化作用或者活化技術形成。
3. 如請求項1或者2之方法，其中該鞋類物品或結構化鞋面進一步包括鞋帶。
4. 如請求項1之方法，其中該鞋類物品或者結構化鞋面為運動鞋或者運動鞋之結構化鞋面。
5. 如請求項1之方法，其中此離子化作用或者活化技術為電漿處理。

如請求項4之方法，其中該電漿處理使用包括進行電漿聚合以形成防水聚合體之單體化合物的電漿，且該鞋類物品或者結構化鞋面係暴露歷經足以在其表面上形成聚合層之時間。

7. 如請求項5之方法，其中該鞋類物品或者結構化鞋面於電漿沉積室內暴露於脈衝式電漿。
8. 如請求項6之方法，其中該單體化合物為化學式(I)之化合物

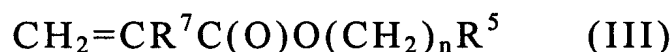


其中 R^1 、 R^2 和 R^3 獨立地選自氫、烷基、鹵烷基或視情況經鹵基取代之芳基； R^4 為 $X-R^5$ (其中 R^5 為烷基或鹵烷基， X 為鍵結)、式 $-C(O)O-$ 基團、式 $-C(O)O(CH_2)_nY-$ 基團 (其中 n 為 1 至 10 之整數且 Y 為鍵結或者磺醯胺基團)、或基團 $-(O)_pR^6(O)_q(CH_2)_t-$ (其中 R^6 為視情況經鹵基取代之芳基， p 為 0 或者 1， q 為 0 或者 1，且 t 為 0 或者 1 至 10 之整數，其限制條件為當 q 為 1 時， t 不為 0)；歷經足以在該物品表面上形成保護聚合層的時間。

9. 如請求項 8 之方法，其中化學式 (I) 的化合物為化學式 (II) 之化合物

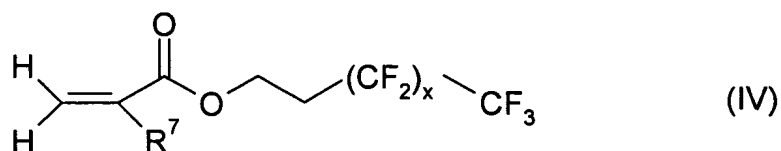


其中 R^5 如請求項 8 所定義，或者化學式 (III) 之化合物



其中 n 和 R^5 如請求項之 8 所定義，且 R^7 為氫、 C_{1-10} 烷基、或 C_{1-10} 鹵烷基。

10. 如請求項 9 之方法，其中化學式 (III) 的化合物為化學式 (IV) 之化合物



其中 R^7 如請求項 8 所定義，且 x 為 1 至 9 之整數。

11. 如請求項 8 之方法，其中化學式 (IV) 的化合物為丙烯酸 1H, 1H, 2H, 2H-十七氟癸酯。

12. 如請求項 1 之方法，其中該待處理之鞋類物品或結構化

鞋面係與能產生目標聚合物而基本上為氣態的一或多種單體一起放置於電漿室內，並啟動室內之輝光放電且施加適宜的脈衝式電壓。

13. 如請求項12之方法，其中以1:500至1:1500之範圍內之連通時間：斷電時間比例的順序施加脈衝。
14. 一種電漿聚合沉積方法之用途，其用以減少鞋類物品或者鞋類物品結構化鞋面在使用期間隨著時間經過對於滲水之敏感性。
15. 一種單體化合物之用途，其進行電漿聚合形成防水聚合體，以減少鞋類物品或者鞋類物品結構化鞋面在使用期間隨著時間經過對於滲水之敏感性。
16. 一種鞋子或結構化鞋面，其係藉由如請求項1至13中任一項之方法處理。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)