

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Mai 2008 (29.05.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/062017 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 18/28 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/062644

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. November 2007 (21.11.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 055 763.8
21. November 2006 (21.11.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): MILITZ, Detlef [DE/DE]; Rennbahnallee 110,
15366 Hoppegarten (DE).

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: KREYSIG, Dieter [DE/DE]; Pfarrer-Jungk-
laus-Strasse 13, 13189 Berlin (DE).

(74) Anwälte: REININGER, Jan usw.; Schumannstrasse 2,
10117 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(54) Title: PROCESS FOR METALLIZING POLYESTERS AND METALLIZED POLYESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR METALLISIERUNG VON POLYESTER UND METALLISierter POLYESTER

(57) Abstract: The present invention relates to a process for metallizing polyesters, in which the polyester is - treated with a basic solution, - treated with at least one compound which has at least one functional group selected from the group consisting of a primary amine, a secondary amine, a thiol, a sulphide and an olefin and the compound is crosslinked, - the treated polyester is treated with a solution containing at least one metal salt selected from the group consisting of a silver salt, a copper salt and a nickel salt and at least one complexing agent and - treated with at least one reducing agent. The present invention likewise relates to polyesters which have been metallized by this process and also their use for the antimicrobial treatment of liquid in liquid-conducting systems or for producing hosiery, insoles, clothing, covering textiles for seating furniture or mattresses. The present invention further relates to a coated polyester comprising a polyester which has a layer of a crosslinking product of a compound having at least one functional group selected from the group consisting of a primary amine, a secondary amine, a thiol, a sulphide and an olefin and a layer of at least one metal selected from the group consisting of silver, copper and nickel.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Metallisierung von Polyester, bei dem der Polyester - mit einer basischen Lösung behandelt wird, - mit mindestens einer Verbindung behandelt wird, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, einem sekundären Amin, einem Thiol, einem Sulfid und einem Olefin, und die Verbindung vernetzt wird, - der behandelte Polyester mit einer Lösung behandelt wird, die mindestens ein Metallsalz, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem Silbersalz, einem Kupfersalz und einem Nickelsalz, und mindestens einen Komplexbildner enthält, und - mit mindestens einem Reduktionsmittel behandelt wird. Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls nach diesem Verfahren metallisierte Polyester sowie deren Verwendung zur antimikrobiellen Behandlung von Flüssigkeit in Flüssigkeit-führenden Systemen oder zur Herstellung von Strümpfen, Einlegesohlen, Kleidung, Bezugstextilien für Sitzmöbel oder Matratzen. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung einen beschichteten Polyester, der einen Polyester enthält, der eine Schicht aus einem Vernetzungsprodukt einer Verbindung, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, einem sekundären Amin, einem Thiol, einem Sulfid und einem Olefin, und eine Schicht aus mindestens einem Metall aufweist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Silber, Kupfer und Nickel.

WO 2008/062017 A1

Verfahren zur Metallisierung von Polyester und metallisierter Polyester

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Metallisierung von Polyester. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung einen nach einem Verfahren
5 zur Metallisierung hergestellten Polyester sowie dessen Verwendung. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung einen Polyester, der mit einem Metall beschichtet ist.

Im Stand der Technik sind Verfahren zur Metallisierung von Polyester sowie me-
10 tallisierte Polyester bekannt.

So beschreibt die US 4,681,591 ein Verfahren zur Herstellung eines metallisier-
ten Polyesterfaser-Textilmaterials, das folgende Schritte aufweist: Vorbehand-
lung des Textilmaterials, das wenigstens 15 Gew.-% Polyesterfasern und irgend-
15 einen anderen Fasertyp umfasst, der ausgewählt sein kann aus Baumwolle, Poly-
amid 6, Polyamid 66, Acrylfasern und Glasfasern, mit einer wässrigen Lösung aus
Ätzalkali, Aktivierungsbehandlung des vorbehandelten Textilmaterials mit einer
Zinn(II)-haltigen Verbindung und mit einer Palladium-haltigen Verbindung und
nicht-elektrolytisches Überziehen des aktivierungsbehandelten Textilmaterials
20 in einer Mischung, die Nickel, Kupfer, Kobalt, Chrom oder deren Legierungen
enthält, um eine Metallbeschichtung darauf zu bilden. Ein derart hergestelltes
Textilmaterial eignet sich als Schutz gegen elektromagnetische Strahlen.

In der EP 0 156 120 A2 wird ein Verfahren zur Vorbehandlung von Polyester be-
25 schrieben, das anschließend mit Metall überzogen werden soll. In diesem Ver-
fahren wird ein Polyestertermaterial mit einer Zusammensetzung behandelt, die
ein Lösungsmittelsystem enthält. Das Lösungsmittelsystem umfasst Wasser, min-
destens ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel und eine wirksame Menge
an solvatisierten Hydroxidionen. Das derart vorbehandelte Polyestertermaterial
30 kann anschließend mit einem Metall überzogen und beispielsweise als Strahlen-
schutz, zur Herstellung von Schaltungen oder zur Steigerung der Leitfähigkeit
von Kunststoffen eingesetzt werden.

Die DE 34 19 755 A1 offenbart ein Verfahren zur Versilberung von nicht-metallischen Werkstoffen. Dabei wird eine zu versilbernde Oberfläche mit mindestens einer Verbindung auf Basis von Palladium aktiviert und anschließend unter Verwendung eines Versilberungsbades versilbert. Das Versilberungsbad enthält
5 neben einem Silbersalz Thiocyanationen als Komplexbildner und Hydroxylamin als Reduktionsmittel.

Die JP 2005105386 A beschreibt ein Bad zur Versilberung von Fasern. Das Bad enthält ein Silbersalz, einen Komplexbildner, ein Stabilisierungsmittel und ein
10 Reduktionsmittel.

In der JP 61281874 A wird ein Verfahren zur Metallisierung von Polyester offenbart, bei dem Polyester mit Natronlauge behandelt, sensibilisiert, aktiviert und anschließend mit Nickel oder Kupfer metallisiert wird.

15

In der JP 2001295058 wird ein Verfahren zur Herstellung von metallisierten Substraten beschrieben, bei dem ein Glas oder eine Keramik als Substrat einer Oberflächenbehandlung mit einem Silankupplungsmittel mit wenigstens einer funktionellen Gruppe und anschließend einer Dispersion aus metallischen Teil-
20 chen unterworfen wird. Nach einer Reinigung wird das Substrat mit einer Metallschicht überzogen.

Weiterhin sind aus dem Artikel mit dem Titel "Biocidal Coatings Based on Silica Nanosols" von B. Mahltig et al. (VDI-Berichte (2003), Nanofair 2003: New Ideas
25 for Industry, S. 291-294) Nanosol-Beschichtungen bekannt, in die Silber oder Silberverbindungen eingebettet und kontrolliert freigesetzt werden können. Bei den Beschichtungen handelt es sich um anorganische Materialien, insbesondere um Materialien auf Kieselgelbasis.

30 In der WO 2006/052548 A1 wird ein Verfahren zur Modifizierung von Polymeroberflächen zur Abscheidung von Metall offenbart, bei dem ein Polymer mit einem Ätzmittel modifiziert wird, das modifizierte Polymer zur Bereitstellung

eines Polymers mit Aminogruppen silyliert wird, und ein Edelmetall auf dem Aminogruppen enthaltenden Polymer abgeschieden wird.

- 5 DE 600 02 681 T2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials mit Biozideigenschaften, bei dem Chitosan auf dem Trägermaterial abgeschieden wird, das Trägermaterial in eine Silbersalzlösung eingetaucht wird, das Silbersalz reduziert wird, das Chitosan quervernetzt wird, und das Trägermaterial gewaschen wird.
- 10 In der DE 689 14 485 T2 wird ein Verfahren zur Metallisierung von faserartigem Material beschrieben, bei dem das faserartige Material mit Polymeren beschichtet wird, welche funktionalisiert sein können. Anschließend wird eine Metallisierung durchgeführt.
- 15 Ein Problem bei den im Stand der Technik aufgezeigten metallisierten Polyestern ist, dass sich aus der Metallschicht, insbesondere bei einem Einsatz bei Flüssigkeit-führenden Systemen, Metall und/oder Metallionen herauslösen, was zu einer unkontrollierten Abgabe und einer schnellen Abnutzung des metallisierten Polyesters führt. Insbesondere im Hinblick auf Umwelt- und Entsorgungs-
- 20 aspekte, aber auch auf die Wirtschaftlichkeit derartiger Materialien, ist eine unkontrollierte Abgabe von Metall bzw. Metallionen nachteilig.
- Insbesondere verhindert die unkontrollierte, oftmals auch zu hohe Abgabe von Metall bzw. Metallionen in eine Flüssigkeit den Einsatz von metallisiertem Polyester in Flüssigkeit führenden Systemen, weil derartige Polyester nicht die
- 25 Systemvorgaben oder Richtlinien und Verordnungen erfüllen, die, zum Beispiel, zum Schutz der Umwelt oder des Verbrauchers von der EU erlassen worden sind, wie beispielsweise die EU-Richtlinie 98/83 für Trinkwasser.
- 30 Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von metallisiertem Polyester bereitzustellen, welches ein gutes Haftvermögen zwischen Metall und Polyester zur Verfügung stellt.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Metallisierung von Polyester gelöst, bei dem der Polyester

- mit einer basischen Lösung behandelt wird,
- mit mindestens einer Verbindung behandelt wird, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, einem sekundären Amin, einem Thiol, einem Sulfid oder einem Olefin, und die Verbindung vernetzt wird,
- der behandelte Polyester mit einer Lösung behandelt wird, die mindestens ein Metallsalz, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem Silbersalz, einem Kupfersalz und einem Nickelsalz, und mindestens einen Komplexbildner enthält, und
- mit mindestens einem Reduktionsmittel behandelt wird.

Die Behandlung des Polyesters mit einer basischen Lösung dient dem Zweck der Oberflächenaktivierung, wobei eine Mikrorauigkeit an den Randschichten des Polyesters erzeugt wird. Die Behandlung des Polyesters mit einer Verbindung, die eine funktionelle Gruppe, d.h. eine Stickstoff-haltige Gruppe, eine Schwefel-haltige Gruppe oder Olefin-Gruppe aufweist, rüstet diesen mit einer funktionalisierten Schicht aus. Die Vernetzung der Verbindung kann durch Selbstvernetzung der Verbindung, beispielsweise durch Kondensation, realisiert werden. Alternativ kann die Vernetzung der Verbindung durch Zugabe von mindestens einer weiteren Verbindung und Vernetzung mit dieser, beispielsweise durch eine Addition, realisiert werden. Durch Behandlung mit einer Lösung, die ein Metallsalz und einen Komplexbildner enthält, wird Metall über Wechselwirkungen, insbesondere über koordinative bzw. ionische Wechselwirkungen, mit den funktionellen Gruppen fixiert. Anschließend wird das ionische Metall zur Bildung einer Metallschicht reduziert. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann ein mit Metall überzogener Polyester mit einem geringen Metallfreigabevermögen erhalten werden. D. h., das Metall haftet hervorragend an dem erhaltenen Polyester.

Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls der durch das Verfahren erhaltene metallisierte Polyester und dessen Verwendung. Der metallisierte

Polyester wird zur antimikrobiellen Behandlung von Flüssigkeit in Flüssigkeits-führenden Systemen oder zur Herstellung von Strümpfen, Einlegesohlen, Kleidung, Bezugstextilien für Sitzmöbel oder Matratzen verwendet. Insbesondere bei dem erfindungsgemäß erhaltenen besilberten Polyester sind die vorstehen-
5 den Verwendungen einerseits durch die erzielte hervorragende Haftung des Silbers an dem erfindungsgemäß erhaltenen Polyester und eine dadurch erzielbare verminderte Abgabe von Silber an die Umgebung und andererseits durch die biozide Wirkung des Silbers vorteilhaft.

10 Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen beschichteten Polyester bereitzustellen, welcher eine gute haftende Metallschicht aufweist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch Bereitstellung eines beschichteten Polyesters gelöst, der einen Polyester umfasst, der eine Schicht aus einem Ver-
15 netzungsprodukt, das erhalten ist durch eine Kondensations- oder Additionsreaktion mindestens einer Verbindung, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, einem sekundären Amin, einem Thiol, einem Sulfid und einem Olefin, und eine Schicht aus mindestens einem Metall aufweist, das ausgewählt ist aus
20 der Gruppe, bestehend aus Silber, Kupfer und Nickel. Mittels der Schicht aus dem Vernetzungsprodukt haftet die Metallschicht hervorragend an dem Polymer.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung sind in den
25 Unteransprüchen angegeben.

In einer vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die basische Lösung eine wässrige und/oder alkoholische Lösung, die mindestens eine Base enthält. Die Base ist bevorzugt Natriumhydroxid. Eine weitere bevorzugte
30 Base ist Kaliumhydroxid. Die wässrige Lösung ist Wasser. Die alkoholische Lösung ist vorteilhaft Methanol, Ethanol oder Propanol oder deren Mischungen. Als alkoholische Lösung wird bevorzugt Ethanol eingesetzt. Die alkoholische Lösung ist gut mit Wasser mischbar, es werden erfindungsgemäß auch Mischungen aus

wässriger Lösung und alkoholischer Lösung verwendet. Das Mischungsverhältnis von wässriger Lösung zu alkoholischer Lösung liegt in dem Bereich von 1:50 bis zu 50:1, bevorzugt von 1:10 bis zu 10:1, noch bevorzugter von 1:5 bis zu 5:1, wässrige Lösung : alkoholische Lösung (v/v). Am meisten bevorzugt wird eine wässrige Lösung eingesetzt. Die Menge der in der wässrigen und/oder alkoholischen Lösung enthaltenen Base ist derart ausgewählt, dass eine 0,5N bis 3N basische Lösung eingesetzt wird. Die basische Lösung ist bevorzugt eine wässrige NaOH-Lösung. Alternativ kann die basische Lösung auch eine Lösung auf Aminbasis, wie beispielsweise eine Ammoniaklösung, sein.

10

Der Polyester wird in der basischen Lösung bei Temperaturen von 0°C bis 145°C, bevorzugt 50°C bis 130°C, bevorzugter bei 70°C bis 115°C, entweder drucklos oder bei Drücken von 1 bis 10 bar behandelt. Die Behandlungszeit liegt vorteilhaft zwischen 5 Minuten und 2 Stunden, besonders vorteilhaft zwischen 10 Minuten und 30 Minuten, vorteilhafter etwa 15 Minuten. Die Behandlung des Polyesters mit der basischen Lösung umfasst ein Eintauchen bzw. Einlegen des Polyesters in die basische Lösung. Alternativ wird der Polyester mit der basischen Lösung besprüht. Weiterhin alternativ wird der Polyester mit der basischen Lösung benetzt.

20

Nach der Behandlung mit der basischen Lösung wird der Polyester in einer vorteilhaften Ausführungsform mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Waschen mit Wasser wird durch mehrmaliges Eintauchen in Wasser ausgeführt. Die Trocknung erfolgt durch Erwärmung des Polyesters mittels einer Trockenvorrichtung, wie beispielsweise einem Trockenschrank. Der Trockenschrank wird auf bis zu 140°C, bevorzugt auf bis zu 120°C erwärmt. Alternativ erfolgt die Trocknung durch Stehenlassen des Polyesters bei Raumtemperatur.

In einer vorteilhaften Ausführungsform ist die mindestens eine Verbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, einem sekundären Amin, einem Thiol, einem Sulfid und einem Olefin, eine Verbindung der Formel

30



wobei

R^1 ein verzweigtes oder geradkettiges Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugter mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, noch bevorzugter mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, ist,

x eine Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 3, ist,

M Si, Ti oder Sn ist, und

R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $CH_2CH_2CH_2NH_2$, $CH_2CH_2CH_2SH$, $CH=CH_2$, $(CH_2)_pNH(CH_2)_nNH(CH_2)_lNH_2$ und $(CH_2)_nNH_m[(CH_2)_lNH_2]_k$,

p eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,

n eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,

m Null ist, wenn k 2 ist,

m 1 ist, wenn k 1,

und l eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist.

15

Eine derartige Verbindung ist in der Lage, sich in die Mikrorauhigkeiten des vorbehandelten Polyesters einzulagern. Weiterhin kann eine Verbindung durch einen anschließenden Kondensationsschritt vernetzt werden und daher als Schutzschicht für den Polyester wirken. Insbesondere in Gegenwart von Wasser

20

hydrolysieren die Alkoxygruppen der Verbindung der Formel (I) zu Silanolgruppen. Durch Kondensation dieser Silanolgruppen kann ein Siloxannetzwerk gebildet werden. Die Hydrolysegeschwindigkeit hängt zum einen von den umgebenden Bedingungen, insbesondere vom pH-Wert und der Temperatur ab, zum anderen von der Natur des Silans. Bevorzugt wird eine Hydrolyse in einer sauren

25

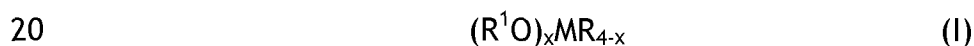
wässrig-alkoholischen Lösung durchgeführt. Bevorzugt wird die Kondensation durch Aussetzen des behandelten Polyesters zu einer Temperatur in dem Bereich von 120°C bis 200°C, bevorzugt 140°C und 170°C, bevorzugter 140°C und 150°C, durchgeführt. Beispielsweise kann, wenn M Si ist, durch Kondensation mindestens einer Verbindung gemäß Formel (I) eine Polykieselsäure ge-

30

bildet werden. M ist daher in einer vorteilhaften Ausführungsform Si. Durch die Behandlung des vorbehandelten Polyesters mit einer Verbindung der vorstehenden Formel (I) wird der Polyester mit einer funktionalisierbaren Schicht ausgerüstet.

Die Behandlung mit mindestens einer Verbindung der Formel (I) umfasst vorteilhaft eine Foulardierung des mit der basischen Lösung behandelten Polyesters. Zur Durchführung der Foulardierung wird die Verbindung der Formel (I) vorteilhaft in Wasser und/oder einem Alkohol gelöst, das bzw. der vorteilhaft mit Salzsäure gemischt ist. Der Alkohol ist Methanol, Ethanol, Propanol und/oder Butanol. Alternativ wird die Verbindung der Formel (I) in reiner Form foulardiert. Anschließend wird der behandelte Polyester getrocknet. Eine Trocknung führt zu einer gleichmäßigeren Beschichtung des Polyesters. Durch eine Trocknung bei erhöhter Temperatur wird eine Kondensation der Verbindung der Formel (I) beschleunigt, wobei die erhöhte Temperatur zwischen 120°C und 200°C liegt.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung umfasst die Behandlung mit mindestens einer Verbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, einem sekundärem Amin, einem Thiol, einem Sulfid und einem Olefin, und die Vernetzung der Verbindung - ein Kontaktieren des mit einer basischen Lösung behandelten Polyesters mit mindestens einer Verbindung der Formel (I),



wobei

R und R¹ jeweils unabhängig voneinander ein verzweigtes oder geradkettiges Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugter mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, noch bevorzugter mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, ist,

x 1 bis 4 ist und

M Si, Ti oder Sn ist,

- wahlweise eine erste Kondensation,

- ein Kontaktieren mit mindestens einer Verbindung der Formel (I),

wobei

- R^1 ein verzweigtes oder geradkettiges Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugter mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugter mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, ist, x 1 bis 3, bevorzugt 3, ist,
- 5 M Si, Ti oder Sn ist, und
 R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $CH_2CH_2CH_2NH_2$, $CH_2CH_2CH_2SH$, $CH=CH_2$, $(CH_2)_pNH(CH_2)_nNH(CH_2)_lNH_2$ und $(CH_2)_nNH_m[(CH_2)_lNH_2]_k$,
 p eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,
 n eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,
- 10 m Null ist, wenn k 2 ist,
 m 1 ist, wenn k 1,
 und l eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist, und
 - eine zweite Kondensation.
- 15 Nachfolgend wird eine Verbindung der Formel (I), worin R und R^1 jeweils unabhängig voneinander ein verzweigtes oder geradkettiges Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugter 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugter mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, ist, x 1 bis 4 ist und M Si, Ti oder Sn ist, als eine unfunktionalisierte Alkoxy-Verbindung bezeichnet. Vorteilhaft erfindungsgemäß verwendete, unfunktionalisierte Alkoxy-Verbindungen sind Tetrabutoxysilan (Tetrabutylorthosilikat), Tetrapropoxysilan (Tetrapropylorthosilikat), Tetraethoxysilan (Tetraethylorthosilikat), Tetramethoxysilan (Tetramethylorthosilikat), Triethoxyoctylsilan, Trimethoxyoctylsilan, Triethoxyethylsilan, Trimethoxyethylsilan, Triethoxymethylsilan, Tri-
- 20 methoxymethylsilan, Isooctyltrimethoxysilan und Isooctyltriethoxysilan, wobei Tetraethoxysilan, Tetramethoxysilan, Triethoxyoctylsilan und Triethoxymethylsilan besonders bevorzugt sind.
- 25

- Nachstehend wird eine Verbindung der Formel (I),
- 30 worin
 R^1 ein verzweigtes oder geradkettiges Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugter mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, noch bevorzugter mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, ist,

- x 1 bis 3, bevorzugt 3, ist,
 M Si, Ti oder Sn ist, und
 R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
 $\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_2)_p\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{CH}_2)_l\text{NH}_2$ und $(\text{CH}_2)_n\text{NH}_m[(\text{CH}_2)_l\text{NH}_2]_k$,
 5 p eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,
 n eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,
 m Null ist, wenn k 2 ist,
 m 1 ist, wenn k 1 ist, und
 l eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist, als eine funktionalisierte
 10 Alkoxy-Verbindung bezeichnet.

- Beispiele für vorteilhaft verwendete funktionalisierte Alkoxy-Verbindungen sind insbesondere 3-Aminopropyltripropoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltributoxysilan (3-Tributoxysilyl-
 15 1-propanthiol), 3-Mercaptopropyltripropoxysilan (3-Tripropoxysilyl-1-propanthiol), 3-Mercaptopropyltriethoxysilan (3-Triethoxysilyl-1-propanthiol), 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (3-Trimethoxysilyl-1-propanthiol), Triethoxyvinylsilan, Trimethoxyvinylsilan, Divinyldiethoxysilan, Trivinylmethoxysilan und Tri-(3-aminopropyl)ethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxy-
 20 silan, 2-[2-(3-Trimethoxysilylpropylamino)ethylamin]ethylamin, sind aber nicht darauf beschränkt. Besonders vorteilhaft werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren 3-Aminopropyltriethoxysilan und 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (3-Trimethoxysilyl-1-propanthiol), Triethoxyvinylsilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, 2-[2-(3-Trimethoxy-
 25 silylpropylamino)ethylamin]ethylamin eingesetzt.

- In Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften der auf dem Polyester erzeugten, vernetzten Schicht wird nach der Behandlung des Polyesters mit der unfunktionalisierten Alkoxy-Verbindung wahlweise eine erste Kondensation
 30 durchgeführt.

In einer ersten Ausführungsvariante wird nach der Behandlung des Polyesters mit einer unfunktionalisierten Alkoxy-Verbindung und vor der Behandlung mit

- einer funktionalisierten Alkoxy-Verbindung eine erste Kondensation durchgeführt. Dadurch wird eine Grundierungsschicht auf Basis einer vernetzten, unfunktionalisierten Alkoxy-Verbindung auf dem Polyester erzeugt. Die Grundierungsschicht dient dazu, eine mögliche Reaktion der funktionalisierten
- 5 Alkoxy-Verbindung mit dem behandelten Polyester zu vermeiden, welche zu einer Zerstörung der Polyesterstruktur führen könnte.

- In einer zweiten Ausführungsvariante wird nach der Behandlung des Polyesters mit einer unfunktionalisierten Alkoxy-Verbindung und vor der Behandlung mit
- 10 einer funktionalisierten Alkoxy-Verbindung keine erste Kondensation durchgeführt. Vielmehr wird der mit der basischen Lösung behandelte Polyester mit einer unfunktionalisierten Alkoxy-Verbindung und mit einer funktionalisierten Alkoxy-Verbindung behandelt und anschließend eine Kondensation durchgeführt, sodass sowohl die unfunktionalisierte als auch die funktionali-
- 15 sierte Alkoxy-Verbindung der Formel (I) sowohl jeweils selbst als auch miteinander kondensieren. Die Behandlung mit der unfunktionalisierten Alkoxy-Verbindung und der funktionalisierten Alkoxy-Verbindung kann nacheinander erfolgen. Alternativ wird der Polyester mit einer Mischung aus der unfunktionalisierten Alkoxy-Verbindung und funktionalisierten Alkoxy-Verbindung behandelt.
- 20 Die Beimischung der unfunktionalisierten Alkoxy-Verbindung zu der funktionalisierten Alkoxy-Verbindung erfüllt mehrere Zwecke. So ist die Hydrophobizität/Hydrophilizität der erzeugten, durch die anschließende Kondensation gebildeten Schicht über die Menge an unfunktionlisierter Alkoxy-Verbindung gegenüber der Menge der funktionalisierten Alkoxy-Verbindung steuerbar. Weiterhin
- 25 ist dadurch der Anteil an funktionellen Gruppen in dieser Schicht steuerbar. Zudem sind die unfunktionalisierten Alkoxy-Verbindungen der Formel (I) in der Regel preiswerter als die funktionalisierten Alkoxy-Verbindungen, sodass ihre Verwendung die Kosten reduziert.
- 30 Die Kontaktierung des behandelten Polyesters mit mindestens einer unfunktionalisierten Alkoxy-Verbindung der Formel (I) und mit mindestens einer funktionalisierten Alkoxy-Verbindung der Formel (I), umfasst je nach der vorstehenden Ausführungsvariante eine erste und gegebenenfalls eine zweite Foulardierung

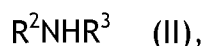
des Polyesters. Bei der vorstehenden, ersten Ausführungsvariante, d.h. der Durchführung einer ersten und zweiten Kondensation, werden eine erste Foulardierung nach der Behandlung des Polyesters mit der unfunktionalisierten Alkoxy-Verbindung und eine zweite Foulardierung nach der Behandlung des Polyesters mit der funktionalisierten Alkoxy-Verbindung durchgeführt. Bei der vorstehenden, zweiten Ausführungsvariante wird eine Foulardierung nach der Behandlung des Polyesters mit der unfunktionalisierten Alkoxy-Verbindung und der funktionalisierten Alkoxy-Verbindung durchgeführt. Bei der ersten bzw. zweiten Foulardierung wird die unfunktionalisierte bzw. funktionalisierte Alkoxy-Verbindung in einem Lösungsmittel dispergiert und auf den Polyester aufgebracht und foulardiert. Das Lösungsmittel ist Wasser, Methanol, Ethanol, Propanol und/oder Butanol, bevorzugt in Mischung mit Salzsäure. Nach der ersten bzw. zweiten Foulardierung wird eine erste bzw. zweite Kondensation durchgeführt. Die erste bzw. zweite Kondensation wird durch Erwärmen des mit mindestens einer Verbindung der Formel (I) behandelten Polyesters auf bis zu 200 °C, bevorzugt bis zu 170 °C, noch bevorzugter bis zu 140 °C, durchgeführt. Die Kondensationszeit wird in Abhängigkeit der Temperatur festgelegt und beträgt bis zu 15 Minuten, bevorzugt bis zu 5 Minuten, noch bevorzugter bis zu 1 Minute. Nach der ersten bzw. zweiten Kondensation wird der derart behandelte Polyester in einer vorteilhaften Ausführungsform durch mehrmaliges Eintauchen in Wasser gewaschen und anschließend getrocknet.

Alternativ ist die mindestens eine Verbindung, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, einem sekundärem Amin, einem Thiol, einem Sulfid und einem Olefin, ein flüssiges, polyfunktionelles Amin. In diesem Fall erfolgen die Schritte der Behandlung des Polyesters mit einer basischen Lösung und der Behandlung des Polyesters mit mindestens einer Verbindung, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, einem sekundärem Amin, einem Thiol, einem Sulfid oder einem Olefin, simultan, da ein flüssiges, polyfunktionelles Amin sowohl eine basische Lösung als auch eine Verbindung darstellt, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem pri-

mären Amin, einem sekundärem Amin, einem Thiol, einem Sulfid oder einem Olefin.

Das flüssige, polyfunktionelle Amin ist insbesondere eine Verbindung der Formel

5



wobei R^2 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $H_2N(CH_2)_w$, $R^4_3Si(CH_2)_w$ und $H_2NC_6H_4$,

10 R^3 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $[(CH_2)_xNH]_y(CH_2)_zNH_2$, $R_3Si(CH_2)_y$ und $H_2NC_6H_4NH(CH_2)_y$,

w eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,

x eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,

y Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 7 ist, bevorzugt Null, 1 oder 2 ist,

15 z eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist, und

R^4 ein verzweigtes oder geradkettiges Alkyl oder -O-Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugter mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, ist. Durch die mehrfache Funktionalität ist eine derartige Verbindung in der Lage, bei der Zugabe einer weiteren geeigneten Verbindung
20 leicht eine Vernetzungsreaktion einzugehen.

Wenn $R^2 H_2N(CH_2)_w$ ist, ist in einer vorteilhaften Ausführungsform R^3 $[(CH_2)_xNH]_y(CH_2)_zNH_2$, wobei w, x, y und z wie vorstehend definiert sind. Wenn

$R^2 R^4_3Si(CH_2)_w$ ist, ist in einer vorteilhaften Ausführungsform $R^3 R^4_3Si(CH_2)_y$,

25 wobei R^4 , w und y wie vorstehend definiert sind, d.h. eine Verbindung der Formel (II) weist Silan- bzw. Silanolfunktionen auf.

Vorteilhaft ist die Verbindung der Formel (II) ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Bis(3-aminopropyl)amin, N,N'-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamin,
30 Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Bis[3-(trimethylsilyl)propyl]amin und Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amin. Besonders vorteilhaft ist die Verbindung der Formel (II) Bis(3-aminopropyl)amin oder Tetraethylenpentamin.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Vernetzung der Verbindung der Formel (II) durch Kontaktierung mit einer Verbindung, die mindestens eine Isocyanatgruppe, bevorzugt zwei Isocyanatgruppen, aufweist, durchgeführt. Eine Verbindung der Formel (II) führt mit einer
5 Verbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe eine Additionsreaktion unter Bildung eines Harnstoffs aus.

Vorteilhaft ist die Verbindung, die mindestens eine Isocyanatgruppe aufweist, ein Diisocyanat. Bevorzugt ist das Diisocyanat ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Hexamethylen-diisocyanat, Tolylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat
10 und 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat). Besonders bevorzugt ist das Diisocyanat Hexamethylen-diisocyanat.

Zur Durchführung einer Vernetzung der Verbindung der Formel (II) mit einer
15 Verbindung, die mindestens eine Isocyanatgruppe aufweist, wird der Polyester mit der Verbindung der Formel (II) beschichtet, gegebenenfalls foulardiert, und anschließend mit einer Verbindung, die mindestens eine Isocyanatgruppe aufweist, beschichtet und gegebenenfalls foulardiert. Bevorzugt wird der so behandelte Polyester dann, vorzugsweise mit Wasser, gewaschen. Optional wird der
20 Polyester dann getrocknet.

Alternativ wird zur Durchführung einer Vernetzung der Verbindung der Formel (II) mit einer Verbindung, die mindestens eine Isocyanatgruppe aufweist, der Polyester mit der Verbindung, die mindestens eine Isocyanatgruppe aufweist,
25 beschichtet, gegebenenfalls foulardiert, und anschließend mit einer Verbindung der Formel (II), beschichtet und gegebenenfalls foulardiert. Bevorzugt wird der so behandelte Polyester dann, vorzugsweise mit Wasser, gewaschen. Optional wird der Polyester dann getrocknet, beispielsweise durch Stehenlassen bei Raumtemperatur.

30

Die Beschichtung des Polyesters mit einer Verbindung der Formel (II) bzw. einer Verbindung, die mindestens eine Isocyanatgruppe aufweist, wird durch Tauchen, Legen, Besprühen oder Benetzen des Polyesters mit der jeweiligen Verbindung

durchgeführt. Optional kann die entsprechende Verbindung in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, gelöst sein. Die Konzentration der eingesetzten jeweiligen Verbindung reicht von 100% bis 0,1%.

- 5 Der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Komplexbildner ist in einer vorteilhaften Ausführungsform ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ammoniak, Ethylendiamin, Triethanolamin, Ethanolamin, 1,3-Diaminopropan, Natriumthiosulfat, Thioisocyanat, Glycerol, Natriumtartrat, Natriumkaliumtartrat und Natriumcitrat. Besonders vorteilhaft ist der Komplexbildner
- 10 Ammoniak. Ammoniak ist leicht flüchtig. Daher kann überschüssiges Ammoniak leicht entfernt werden.

- Bei einer vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Metallsalz ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Silberhalogenid, Silbersulfat, Silbernitrat, Kupferhalogenid, Kupfersulfat, Kupfernitrat, Kupferacetat,
- 15 Nickelhalogenid, Nickelsulfat, Nickelnitrat und Nickelacetat. Besonders vorteilhaft ist das verwendete Metallsalz Silbernitrat, Silberchlorid oder Silbersulfat. Noch bevorzugter ist das Metallsalz Silbernitrat. Erfindungsgemäß eingesetztes Halogenid umfasst insbesondere Chlorid, Bromid und Iodid.

20

- Die Lösung, die das Metallsalz und den Komplexbildner enthält, ist vorteilhaft eine wässrige Lösung. Besonders vorteilhaft umfasst die vorstehende Lösung Wasser, das Metallsalz und den Komplexbildner. Das Verhältnis von Metallsalz zu Komplexbildner liegt vorteilhaft in dem Bereich von 1:1 bis 1:10, vorteilhafter
- 25 1:2 bis 1:3 (v/v). Die Behandlung des Polyesters mit der Metallsalz- und Komplexbildner-haltigen Lösung wird vorteilhaft bei einer Temperatur zwischen 10°C und 60°C, vorteilhafter zwischen 20°C und 50°C, am vorteilhaftesten bei 25°C durchgeführt. Die Behandlungszeit liegt zwischen 5 Minuten und 2 Tagen, vorteilhaft zwischen 30 Minuten und 4 Stunden, vorteilhafter zwischen 1 und 2
- 30 Stunden. Die Behandlung wird vorteilhaft durch Eintauchen bzw. Einlegen des behandelten Polyesters in die Lösung durchgeführt. Optional wird der Polyester nach der Behandlung mit der Metallsalz- und Komplexbildner-haltigen Lösung getrocknet. Die Trocknung wird vorteilhaft bei einer Temperatur zwischen 30°C

und 60°C, vorteilhafter zwischen 40°C und 55°C durchgeführt. Die Trocknungszeit liegt vorteilhaft zwischen 10 Minuten und 30 Minuten.

- Durch die Behandlung des mit funktionellen Gruppen ausgerüsteten Polyesters mit der Lösung, die das Metallsalz und den Komplexbildner enthält, wird das Metall über Wechselwirkungen, insbesondere über koordinative (besonders im Fall von -NH₂) bzw. ionische (besonders im Fall von -SH) Wechselwirkungen, fixiert.
- 10 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Reduktionsmittel ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Glucose, Ascorbinsäure, Natriumborhydrid, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Natriumformiat, Formaldehyd und Natriumhydrophosphit. Das Reduktionsmittel dient zur Reduktion des ionischen Metalls. Bevorzugt ist das Reduktionsmittel Glucose
- 15 oder Ascorbinsäure. Glucose bzw. Ascorbinsäure ist ein sehr umweltfreundliches Reduktionsmittel, leicht in der Handhabung, leicht verfügbar und ungiftig. Wenn das Reduktionsmittel Glucose oder Ascorbinsäure ist, wird die Reduktion bevorzugt in Wasser durchgeführt, insbesondere bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C, bevorzugt 20°C und 30°C, über eine Zeitdauer zwischen 5 Minuten und 2
- 20 Stunden, bevorzugt zwischen 15 Minuten und 1 Stunde. Insbesondere bei dem Einsatz von Glucose wird das Reduktionsmittel bevorzugt in Form einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 1,25 bis 5 g/l und einem pH-Wert im Bereich von 7 bis 12, bevorzugt, 8 bis 10,5, eingesetzt. Der pH-Wert der Reduktionsmittel-haltigen Lösung kann beispielsweise mittels der Zugabe von
- 25 Ammoniak eingestellt werden. Wenn das Reduktionsmittel Natriumborhydrid ist, wird die Reduktion bevorzugt in Ethanol durchgeführt, insbesondere bei Temperaturen zwischen 10°C und 50°C, bevorzugt 20°C und 30°C, über eine Zeitdauer zwischen 5 Minuten und 2 Stunden, bevorzugt zwischen 15 Minuten und 1 Stunde. Zur Behandlung mit dem Reduktionsmittel wird der Polyester vorteilhaft
- 30 in die Reduktionsmittel-haltige Lösung eingetaucht bzw. eingelegt und ggf. bewegt. Die Behandlung des Polyesters wird bei einem Flottenverhältnis (Verhältnis von der Masse (kg) der Ware zu dem Volumen (l) der Reduktionsmittellösung) von 1:10 bis 1:100, bevorzugt 1:50 bis 1:100, durchgeführt. Nach der

Behandlung mit der Reduktionsmittel-haltigen Lösung wird der erhaltene metallisierte Polyester in einer vorteilhaften Ausführungsform mit Wasser gewaschen und optional zur Trocknung auf bis zu 150°C erhitzt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft bei einem Polyester ausgeführt, der ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat und deren Mischungen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch nicht auf Polyester dieses Typs beschränkt. Beispiele weiterer Polyester, die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens metallisiert werden
- 10 können, sind Poly-1,4-cyclohexandimethylenterephthalat, Polyethylenoxybenzoat oder Poly-1,4-cyclohexylidendimethylenterephthalat, sind aber nicht darauf beschränkt. Ein besonders bevorzugter Polyester ist Polyethylenterephthalat.
- 15 In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Polyester im Anschluss an den Schritt der Behandlung mit einem Reduktionsmittel mit einem Mittel behandelt, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Reduktionsmittel, Komplexbildner und Polymer. Die Wirkprinzipien des Mittels sind die Reduktion von eventuell nach der Durchführung des Verfahrens
- 20 verbleibenden, ionischen Metallanteilen im Bereich der Oberfläche des metallisierten Polyesters, die Entfernung von ionischen Metallanteilen von dem metallisierten Polyester mittels Komplexierung bzw. eine Versiegelung des metallisierten Polyesters. Diese Wirkstrategien dienen dazu, eine unkontrollierte hohe Metall- bzw. Metallionenabgabe von dem metallisierten Polyester an die Umge-
- 25 bung zu verhindern. Im Sinne der vorliegenden Erfindung dient daher eine derartige Behandlung des metallisierten Polyesters dazu, eine zweckorientierte, je nach Applikationsfeld gesteuerte Metallabgabe zu bewirken. Damit werden nicht nur eine höhere Wirtschaftlichkeit, geringere Entsorgungskosten und geringere Umweltschädigung erreicht, sondern auch eine Depotwirkung in der Anwendung
- 30 erzielt. Eine Depotwirkung in der Anwendung bedeutet, dass eine entsprechend den jeweiligen Richtlinien, Systemvorgaben und Verordnungen zulässige Metallabgabe über einen langen Zeitraum konstant erfolgt. Dadurch wird eine lange

Wirkungsdauer und somit eine lange Einsatzfähigkeit des metallisierten Polyesters erlangt.

Besonders vorteilhaft ist die Behandlung des metallisierten Polyesters mit einem
5 Reduktionsmittel. Als Reduktionsmittel werden vorstehend erwähnte Reduktionsmittel eingesetzt. Die Behandlungsbedingungen sind die gleichen wie vorstehend bereits erwähnt. Im Falle eines erfindungsgemäß besilberten Polyesters ist ein bevorzugtes Reduktionsmittel Glucose. Die reduzierende Wirkung wässriger Lösungen von Glucose ist u. a. abhängig von der Glucose-Kon-
10 zentration und dem pH-abhängigen Redoxpotential, welches von dem pH-Wert linear abhängt. Die Silberabgabe des besilberten Polyesters nach der Behandlung mit dem Reduktionsmittel sinkt linear mit steigendem pH-Wert der Reduktionslösung und mit steigendem Oxidationspotential. Das heißt, durch Behandlung des metallisierten Polyesters mit dem Reduktionsmittel kann die
15 Metall- bzw. Metallionenabgabe, in diesem Fall die Silber- bzw. Silberionenabgabe, des metallisierten Polyesters in eine umgebende Flüssigkeit auf einen bestimmten Wert eingestellt werden.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist das Mittel ein Komplexbildner. Als Komplexbildner wird ein vorstehend erwähnter Komplexbildner eingesetzt. Der metallisierte Polyester wird mit dem Komplexbildner gespült, der in wässriger Lösung vorliegen kann. Anschließend wird der behandelte Polyester gegebenenfalls mit Wasser gewaschen und gegebenenfalls bei einer Temperatur von bis zu 140°C getrocknet.

25

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist das Mittel ein Polymer. Das Polymer ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyurethan, Polyacrylat und Hochveredelungsausrüstung.

30 Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird ein metallisierter Polyester erhalten. Insbesondere wird mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens ein besilberter, bekupferter oder benickelter Polyester erhalten. Besonders bevorzugt wird mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens ein besilberter Polyester er-

halten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist der metallisierte Polyester ein ganz- oder teilflächig metallisierter Polyester.

Der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene metallisierte Polyester ist
5 vorteilhaft als ein Garn, eine Faser, ein Filament, ein Gewebe, ein Gestrick, ein Geflecht, ein Gewirke oder ein Vlies ausgebildet. Vorteilhaft ist der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene metallisierte Polyester eine Faser. Er eignet sich dann insbesondere zur Herstellung von Strümpfen und Kleidung. In einer anderen vorteilhaften Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist der
10 erhaltene metallisierte Polyester ein Gewirke, insbesondere ein Abstandsgewirke. Das Abstandsgewirke ist insbesondere zur antimikrobiellen Behandlung von Flüssigkeit in Flüssigkeit-führenden Systemen und Einlegesohlen geeignet.

Der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene metallisierte Polyester
15 wird vorteilhaft zur antimikrobiellen Behandlung von Flüssigkeit in Flüssigkeit-führenden Systemen verwendet. Dazu eignet sich insbesondere ein besilberter Polyester, da Silber durch seine hervorragende antimikrobielle Wirkung in der Lage ist, Bakterien effektiv zu hemmen. Alternativ wird der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene metallisierte Polyester zur Herstellung
20 von Strümpfen, Einlegesohlen, Kleidung, Bezugstextilien für Sitzmöbel oder Matratzen verwendet.

Der erfindungsgemäße, beschichtete Polyester umfasst bevorzugt 3 Schichten, nämlich einen Polyester, auf dem eine Schicht aus einem Vernetzungsprodukt
25 einer Verbindung angeordnet ist, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, einem sekundären Amin, einem Thiol, einem Sulfid und einem Olefin, auf der eine Schicht aus einem Metall angeordnet ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Silber, Kupfer und Nickel.

30

Vorteilhaft umfasst das Vernetzungsprodukt eine Polykieselsäure mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus

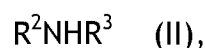
einem primären Amin, einem sekundärem Amin, einem Thiol, einem Sulfid und einem Olefin.

- Vorteilhafter umfasst der beschichtete Polyester einen Polyester, der eine
- 5 Schicht aus einem Kondensationsprodukt mindestens einer Verbindung der Formel (I)



- 10 wobei R^1 ein verzweigtes oder geradkettiges Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugter mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, noch bevorzugter mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, ist, x eine Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 3, ist, M Si ist,
- 15 R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $CH_2CH_2CH_2NH_2$, $CH_2CH_2CH_2SH$, $CH=CH_2$, $(CH_2)_pNH(CH_2)_nNH(CH_2)_lNH_2$ und $(CH_2)_nNH_m[(CH_2)_lNH_2]_k$, p eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist, n eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist, m Null ist, wenn k 2 ist,
- 20 m 1 ist, wenn k 1, und l eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist, und eine Schicht aus Silber.

- In einer anderen vorteilhaften Ausführungsform umfasst das Vernetzungsprodukt
- 25 einen Harnstoff. Bevorzugt ist der Harnstoff ein Additionsprodukt aus mindestens einer Verbindung der Formel



- 30 wobei R^2 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $H_2N(CH_2)_w$, $R^4_3Si(CH_2)_w$ und $H_2NC_6H_4$, R^3 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $[(CH_2)_xNH]_y(CH_2)_zNH_2$, $R^4_3Si(CH_2)_y$ und $H_2NC_6H_4NH(CH_2)_y$,

w eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,
x eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,
y Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 7 ist, bevorzugt Null, 1 oder 2 ist,
z eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist, und

- 5 R⁴ ein verzweigtes oder geradkettiges Alkyl oder -O-Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugter mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, ist, und
einer Verbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Hexamethylen-diisocyanat, Tolylen-diisocyanat, Isophoron-diisocyanat und
10 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat).

Ein unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltener Polyester eignet sich zur antimikrobiellen Behandlung von Flüssigkeiten in einem Flüssigkeit führenden System. Dazu eignet sich insbesondere ein besilberter Polyester,
15 da Silber durch seine hervorragende antimikrobielle Wirkung in der Lage ist, insbesondere Bakterien, Pilze und Mikroalgen effektiv zu hemmen. Alternativ wird der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene Polyester zur Herstellung von Strümpfen, Einlegesohlen, Kleidung, Bezugstextilien für Sitzmöbel oder Matratzen verwendet. Auch hier eignet sich insbesondere ein besilberter
20 Polyester wegen der besonders starken oligodynamischen Eigenschaften.

Der unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Polyester wird insbesondere bei der Behandlung einer Flüssigkeit in Form einer Nutzflüssigkeit oder in Form von Trinkwasser eingesetzt. Diese Flüssigkeiten können
25 in zur umgebenden Atmosphäre hin geschlossenen oder offenen, stagnierenden oder im Kreislauf geführten Systemen in Kraftwerken, industriellen oder gewerblichen Anlagen oder Klimaanlage vorliegen. In jedem Fall lässt sich die Metall-Elution des erfindungsgemäßen Textils individuell derart einstellen, dass beispielsweise beim Einsatz zur Behandlung von Flüssigkeit in Form von Trinkwasser unterschiedliche nationale Vorschriften hinsichtlich der maximal zulässigen Metallkonzentration im Trinkwasser eingehalten werden.
30

Der Begriff der „Nutzflüssigkeit“ dient als Oberbegriff für eine Flüssigkeit, die eine oder mehrere Funktionalitäten wie beispielsweise Kühlen, Schmieren, hydraulisch Schalten und Steuern erfüllt oder als Brauch- oder Prozessflüssigkeit verbraucht wird.

5

Eine bevorzugte Verwendung besteht darin, dass die antimikrobielle Behandlung einer Flüssigkeit in einem Flüssigkeit führenden System die Behandlung eines flüssigen Kühlschmierstoffs im Kühlschmierstoff-Kreislauf einer Metall bearbeitenden Anlage umfasst. Derartige Kühlschmierflüssigkeiten werden

- 10 üblicherweise bei industriellen und gewerblichen Anlagen eingesetzt, die Metalle durch einen Substanzeingriff bearbeiten, beispielsweise durch Drehen, Fräsen oder Bohren. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung wenn die Kühlschmierflüssigkeit als Wasser-Öl-Emulsion in einem Kühlschmierflüssigkeitssystem eingesetzt wird. Die Kühlschmierflüssigkeit bleibt dadurch, ohne dass
- 15 dazu die bisher üblichen Biozide, insbesondere auf Formaldehydbasis, notwendig sind, mikrobiologisch stabil. Dadurch ergeben sich geringere gesundheitliche Belastungen des Bedienpersonals und geringere Kosten durch höhere Standzeiten. Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Abgabe anti-mikrobiell wirkender Metallbestandteile den Anforderungen entsprechend optimal
- 20 eingestellt werden.

- Eine weitere bevorzugte Verwendung besteht darin, dass die antimikrobielle Behandlung einer Flüssigkeit in einem Flüssigkeit führenden System die Behandlung eines flüssigen Schaltmediums in hydraulischen Schaltkreislauf einer
- 25 industriellen Anlage umfasst. Auch bei hydraulischen Schaltkreisläufen kommt es vor, dass Biomassewachstum ein Problem darstellt. Dies gilt insbesondere für Kreisläufe mit Bereichen, durch die regelmäßig Material in das Hydraulik-Medium gelangt, das sich als Nahrung für große Mengen an Mikroorganismen eignet. Dies gilt beispielsweise für Anlagen, die mit zellulosehaltigen Materialien Kontakt haben. Gleiches gilt für Materialien mit Naturfasern wie Baumwolle, Leinen, Wolle etc. Das Verfahren ist daher besonders vorteilhaft dort einsetzbar, wo die industrielle oder gewerbliche Anlage als Papierproduktions-
- 30 und/oder Verarbeitungsanlage oder als Anlage zur Herstellung und/oder Verar-

beutung von Textilien ausgebildet ist. Wie vorangehend erwähnt ist auch hier die bedarfsgerechte Einstellung der Elution oligodynamisch aktiver Metallionen gegeben.

- 5 Eine weitere bevorzugte Verwendung sieht vor, dass die antimikrobielle Behandlung einer Flüssigkeit in einem Flüssigkeit führenden System in einer Waschanlage für ein Waschgut die Behandlung von zurückbehaltenem Waschgut-Spülwasser umfasst. Dadurch ist es möglich, das zurückbehaltene Waschgut-Spülwasser in einem Reservoir aufzubewahren, ohne dass man Gefahr läuft, dass
10 dieses Wasser aufgrund mikrobieller Aktivität auf Dauer unbrauchbar wird. Dies gilt immer dann besonders, wenn beispielsweise beim Spülen des Waschgutes Substanzen ausgewaschen werden, die eine gute Nahrungsgrundlage für Mikroorganismen darstellen. Dies insbesondere beim Waschen von Naturfaser-Textilien der Fall. Mit besonderem Vorteil ist daher vorgesehen, dass das behandelte
15 Waschgut-Spülwasser als Waschwasser für einen neu beginnenden Waschgang der Waschanlage eingesetzt werden wird. Dadurch, dass z.B. bei Waschmaschinen das Spülwasser des letzten Spülganges für die Verwendung als erstes Waschwasser in einem neuen Waschgang aufbewahrt wird, kann auf einfache Weise eine weitere Reduzierung des Wasserverbrauches von Waschmaschinen
20 realisiert werden. Dieser Effekt lässt sich auf weitere Waschanlagen und Waschverfahren für unterschiedliche Waschgüter übertragen.

- Eine weitere bevorzugte Verwendung sieht vor, dass die antimikrobielle Behandlung einer Flüssigkeit in einem Flüssigkeit führenden System in einer medi-
25 zintechnischen Vorrichtung die Behandlung keimfreien Nutzwassers umfasst. Dabei ist es regelmäßig erforderlich, hohe Anforderungen im Hinblick an eine dauerhafte Keimfreiheit des Wassers und eines damit in Kontakt kommenden Leitungssystems zu gewährleisten. Dies kann auf einfache und zuverlässige Weise durch die Verwendung eines dreidimensionalen Fadensystems mit oligo-
30 dynamischer Aktivität gewährleistet werden.

Besonders vorteilhaft weist der beschichtete Polyester Polyethylenterephthalat auf, auf dem eine Schicht aus einem Kondensationsprodukt angeordnet ist, auf

der eine Schicht aus Silber angeordnet ist, wobei das Kondensationsprodukt durch Kondensation von Tetralkoxysilan, wobei Alkyl Methyl oder Ethyl, bedeutet, und anschließender Kondensation von 3-Aminopropyltriethoxysilan oder Triethoxyvinylsilan erhalten ist.

5

Die vorliegende Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf Ausführungsbeispiele detaillierter erläutert. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt.

10 Ausführungsbeispiel 1

Ein Gewebe aus Polyester wurde 20 Minuten lang bei 100°C mit wässriger Natronlauge (2N) behandelt. Der Gewichtsverlust betrug ca. 8%. Der so behandelte Polyester wurde mit einer Flotte aus Ethanol, konz. Salzsäure und Tetramethoxysilan in einem Verhältnis von 10/1/2 (v/v/v) foulardiert. Die Flottenaufnahme betrug 100%. Anschließend wurde der so behandelte Polyester 60 Sekunden lang einer Temperatur von 170°C zur Kondensation des Tetramethoxysilans ausgesetzt. Anschließend wurde der so behandelte Polyester mit einer Flotte aus Ethanol, Wasser, konz. Salzsäure und 3-Aminopropyltriethoxysilan in einem Verhältnis von 10/5/1/1 (v/v/v/v) foulardiert. Die Flottenaufnahme betrug 100%. Der so behandelte Polyester wurde 60 Sekunden lang einer Temperatur von 170°C zur Kondensation des 3-Aminopropyltriethoxysilans ausgesetzt. Der so behandelte Polyester wurde 5 Minuten lang bei 100°C nachgewaschen. Die Gewichtszunahme des so behandelten Polyesters betrug 4%. Der so behandelte Polyester wurde in eine wässrige ammoniakalische Silbernitrat-Lösung (10%) mit einem pH von 12 mit einer Verweilzeit von 30 Minuten gelegt und anschließend 15 Minuten lang bei 50°C getrocknet. Der so behandelte Polyester wurde in eine wässrige Ascorbinsäure-Lösung (20 %) gelegt und anschließend mit Wasser gewaschen und trocknen gelassen.

30

Ausführungsbeispiel 2

Ein Gewebe aus Polyester wurde 30 Minuten lang bei 100°C mit wässriger Natronlauge mit einer Konzentration von 60g/l unter Verwendung von INVADIN
5 LUN (hergestellt von der Firma Ciba) als Netzmittel behandelt. Das Flottenverhältnis (m (kg) Ware: V (l) Lösung) betrug 1:50. Der so behandelte Polyester wurde 2 Stunden lang in N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan getaucht, bei 3 bar und einer Rate von 3m/Min. foulardiert. Anschließend wurde der behandelte Polyester 3 Tage lang trocknen gelassen. Der so behandelte
10 Polyester wurde in eine wässrige Silbernitrat-Lösung (10%) und Ammoniak-Lösung (25%) 1 Tag lang unter Rühren getaucht. Das Flottenverhältnis betrug 1:4. Der so behandelte Polyester wurde in eine wässrige Ascorbinsäure-Lösung (10 %) bei einem pH = 11 gelegt.

15 Ausführungsbeispiel 3

Ein Abstandsgewirke aus Polyester wurde 1 Minute lang in Hexamethylendiisocyanat (20% in Wasser) und anschließend 3 Stunden lang in Bis(3-amino-
20 propyl)amin getaucht. Der so behandelte Polyester wurde 1 Tag lang bei 20°C trocknen gelassen. Der so behandelte Polyester wurde in einer Mischung aus wässriger Silbernitrat-Lösung (5%) und Ammoniak-Lösung (25%) bei einem Flottenverhältnis von 1:1 3 Stunden lang bei 50°C unter Rühren erhitzt. Der so behandelte Polyester wurde in eine wässrige Ascorbinsäure-Lösung (10 %) bei einem pH = 11 gelegt. Durch eine Nachbehandlung des so besilberten Polyesters
25 mit einer Mischung aus wässriger Silbernitrat-Lösung (5%) und Ammoniak-Lösung (25%) konnte der Versilberungsgrad weiterhin erhöht werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Metallisierung von Polyester, bei dem der Polyester
 - mit einer basischen Lösung behandelt wird,
 - 5 - mit mindestens einer Verbindung behandelt wird, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, einem sekundärem Amin, einem Thiol, einem Sulfid und einem Olefin, und die Verbindung vernetzt wird,
 - der behandelte Polyester mit einer Lösung behandelt wird, die mindestens ein Metallsalz, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus
 - 10 einem Silbersalz, einem Kupfersalz und einem Nickelsalz, und mindestens einen Komplexbildner enthält, und
 - mit mindestens einem Reduktionsmittel behandelt wird.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die basische Lösung eine wässrige oder alkoholische Lösung ist, die mindestens eine Base enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid und deren Mischungen.
- 20 3. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Verbindung, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, einem sekundärem Amin, einem Thiol, einem Sulfid und
 - 25 einem Olefin, eine Verbindung der Formel



ist, wobei

- 30 R¹ ein verzweigtes oder geradkettiges Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugter mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, noch bevorzugter mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, ist,

- 27 -

- x eine Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 3, ist,
 M Si, Ti oder Sn ist und
 R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_2)_p\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{CH}_2)_l\text{NH}_2$ und
 5 $(\text{CH}_2)_n\text{NH}_m[(\text{CH}_2)_l\text{NH}_2]_k$,
 p eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,
 n eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,
 m Null ist, wenn k 2 ist,
 m 1 ist, wenn k 1,
 10 und l eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei die Vernetzung durch eine Kondensation der Verbindung der Formel (I) durchgeführt wird.
- 15 5. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit mindestens einer Verbindung, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, einem sekundären Amin, einem Thiol und einem Sulfid, und die Vernetzung der Verbindung
- 20 - ein Kontaktieren des mit einer basischen Lösung behandelten Polyesters mit mindestens einer Verbindung der Formel (I),

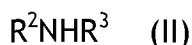


- 25 wobei R und R^1 jeweils unabhängig voneinander ein verzweigtes oder geradkettiges Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugter mit 1 bis 8, noch bevorzugter mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, ist, x 1 bis 4 ist, und M Si, Ti oder Sn ist,
- 30 - wahlweise eine erste Kondensation,
 - ein Kontaktieren mit mindestens einer Verbindung der Formel (I),
 wobei R^1 ein verzweigtes oder geradkettiges Alkyl mit 1 bis 20 Kohlen-

- stoffatomen, bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugter 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, noch bevorzugter mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, ist,
- x 1 bis 3, bevorzugt 3, ist,
- 5 M Si, Ti oder Sn ist,
- R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_2)_p\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{CH}_2)_l\text{NH}_2$ und $(\text{CH}_2)_n\text{NH}_m[(\text{CH}_2)_l\text{NH}_2]_k$,
- p eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,
- 10 n eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,
- m Null ist, wenn k 2 ist,
- m 1 ist, wenn k 1,
- und l eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist, und
- eine zweite Kondensation umfasst.

15

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Verbindung, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, einem sekundärem Amin, einem
- 20 Thiol, einem Sulfid und einem Olefin, eine Verbindung der Formel



- ist, wobei R^2 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_w$, $\text{R}^4_3\text{Si}(\text{CH}_2)_w$ und $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4$,
- 25 R^3 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $[(\text{CH}_2)_x\text{NH}]_y(\text{CH}_2)_z\text{NH}_2$, $\text{R}^4_3\text{Si}(\text{CH}_2)_y$ und $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_2)_y$,
- w eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,
- x eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,
- 30 y Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 7 ist, bevorzugt Null, 1 oder 2 ist,
- z eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist, und

R⁴ ein verzweigtes oder geradkettiges Alkyl oder -O-Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugter mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, ist.

- 5 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (II) ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Bis(3-aminopropyl)amin, N,N'-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Bis[3-(trimethylsilyl)propyl]amin und Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amin.
- 10 8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung durch Zugabe einer Verbindung, die mindestens eine Isocyanatgruppe, bevorzugt zwei Isocyanatgruppen, aufweist, durchgeführt wird.
- 15 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung, die mindestens eine Isocyanatgruppe aufweist, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Hexamethylen-diisocyanat, Tolylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat und 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat).
- 20 10. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ammoniak, Ethylendiamin, Triethanolamin, Ethanolamin, 1,3-Diaminopropan, Natriumthiosulfat, Thioisocyanat, Glycerol, Natriumtartrat, Natriumkaliumtartrat und Natriumcitrat.
- 25 11. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallsalz ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Silberhalogenid, Silbersulfat, Silbernitrat, Kupferhalogenid, Kupfersulfat, Kupfernitrat, Kupferacetat, Nickelhalogenid, Nickelsulfat, Nickelnitrat und Nickelacetat, dass das Metallsalz bevorzugt Silbernitrat, Silberchlorid oder Silbersulfat ist.
- 30

12. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Glucose, Ascorbinsäure, Natriumborhydrid, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Natriumformiat, Formaldehyd und Natriumhydrophosphit.
13. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat und deren Mischungen.
14. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester im Anschluss an den Schritt der Behandlung mit einem Reduktionsmittel mit einem Mittel behandelt wird, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Reduktionsmittel, Komplexbildner und Polymer.
15. Metallisierter Polyester, erhalten nach einem der Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 14.
16. Metallisierter Polyester gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass er als ein Garn, eine Faser, ein Filament, ein Gewebe, ein Gestrick, ein Geflecht, ein Gewirke oder ein Vlies ausgebildet ist.
17. Beschichteter Polyester, enthaltend einen Polyester, der eine Schicht aus einem Vernetzungsprodukt, das erhalten ist durch eine Kondensations- oder Additionsreaktion mindestens einer Verbindung, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, einem sekundärem Amin, einem Thiol, einem Sulfid und einem Olefin, und eine Schicht aus einem Metall umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Silber, Kupfer und Nickel.

18. Beschichteter Polyester gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, das Vernetzungsprodukt eine Polykieselsäure mit mindestens einer funktionellen Gruppe umfasst, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem primären Amin, einem sekundärem Amin, einem Thiol, einem Sulfid und einem Olefin, bevorzugt ein Kondensationsprodukt mindestens einer Verbindung der Formel (I)



- umfasst, wobei R^1 ein verzweigtes oder geradkettiges Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugter 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, noch bevorzugter mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, ist,
 x eine Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 3, ist,
 M Si ist,
 R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $CH_2CH_2CH_2NH_2$, $CH_2CH_2CH_2SH$, $CH=CH_2$, $(CH_2)_pNH(CH_2)_nNH(CH_2)_lNH_2$ und $(CH_2)_nNH_m[(CH_2)_lNH_2]_k$,
 p eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,
 n eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,
 m Null ist, wenn k 2 ist,
 m 1 ist, wenn k 1,
und l eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist, und die Schicht aus einem Metall eine Schicht aus Silber ist.

25

19. Beschichteter Polyester gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsprodukt einen Harnstoff umfasst, der bevorzugt ein Additionsprodukt aus mindestens einer Verbindung der Formel



30

wobei R^2 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $H_2N(CH_2)_w$, $R^4_3Si(CH_2)_w$ und $H_2NC_6H_4$,

- 32 -

- R^3 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $[(CH_2)_xNH]_y(CH_2)_zNH_2$, $R^4_3Si(CH_2)_y$ und $H_2NC_6H_4NH(CH_2)_y$,
w eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,
x eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist,
5 y Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 7 ist, bevorzugt Null, 1 oder 2 ist,
z eine ganze Zahl von 1 bis 7, bevorzugt 2 oder 3, ist, und
 R^4 ein verzweigtes oder geradkettiges Alkyl oder -O-Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugter mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, ist, und
10 einer Verbindung umfasst, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Hexamethylendiisocyanat, Tolylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat).
20. Verwendung eines Polyesters gemäß einem der Ansprüche 15 bis 19, zur
15 antimikrobiellen Behandlung von Flüssigkeit in Flüssigkeit-führenden Systemen oder zur Herstellung von Strümpfen, Einlegesohlen, Kleidung, Bezugstextilien für Sitzmöbel oder Matratzen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/062644

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C18/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/052548 A (UNIV MARYLAND BIOTECH INST [US]; GEDDES CHRIS D [US]; ASLAN KADIR [US]) 18 May 2006 (2006-05-18) the whole document -----	1-20
X	WO 00/49219 A (FOXWOOD RES LTD [GB]; BLOWES PHILLIP CHARLES [GB]; TAYLOR ALAN JOHN [G]) 24 August 2000 (2000-08-24) the whole document -----	1-20
X	DE 102 10 269 A1 (KOENIG KLAUS PETER [DE]) 25 September 2003 (2003-09-25) the whole document -----	1-20
X	EP 1 279 750 A (NIKKO MATERIALS CO LTD [JP]) 29 January 2003 (2003-01-29) the whole document -----	1-20
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 März 2008

Date of mailing of the international search report

27/03/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ramos Flores, Cruz

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/062644

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/182714 A1 (IMORI TORU [JP] ET AL) 23 September 2004 (2004-09-23) the whole document -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/062644

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006052548	A	18-05-2006	NONE	
WO 0049219	A	24-08-2000	AT 240431 T AU 2565400 A CA 2363007 A1 DE 60002681 D1 DE 60002681 T2 EP 1157158 A1	15-05-2003 04-09-2000 24-08-2000 18-06-2003 11-03-2004 28-11-2001
DE 10210269	A1	25-09-2003	NONE	
EP 1279750	A	29-01-2003	CN 1406288 A WO 0181652 A1 TW 241357 B US 2002192379 A1	26-03-2003 01-11-2001 11-10-2005 19-12-2002
US 2004182714	A1	23-09-2004	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C23C18/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/052548 A (UNIV MARYLAND BIOTECH INST [US]; GEDDES CHRIS D [US]; ASLAN KADIR [US]) 18. Mai 2006 (2006-05-18) das ganze Dokument	1-20
X	WO 00/49219 A (FOXWOOD RES LTD [GB]; BLOWES PHILLIP CHARLES [GB]; TAYLOR ALAN JOHN [G]) 24. August 2000 (2000-08-24) das ganze Dokument	1-20
X	DE 102 10 269 A1 (KOENIG KLAUS PETER [DE]) 25. September 2003 (2003-09-25) das ganze Dokument	1-20
X	EP 1 279 750 A (NIKKO MATERIALS CO LTD [JP]) 29. Januar 2003 (2003-01-29) das ganze Dokument	1-20
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. März 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/03/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ramos Flores, Cruz

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2004/182714 A1 (IMORI TORU [JP] ET AL) 23. September 2004 (2004-09-23) das ganze Dokument -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/062644

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006052548 A	18-05-2006	KEINE	
WO 0049219 A	24-08-2000	AT 240431 T	15-05-2003
		AU 2565400 A	04-09-2000
		CA 2363007 A1	24-08-2000
		DE 60002681 D1	18-06-2003
		DE 60002681 T2	11-03-2004
		EP 1157158 A1	28-11-2001
DE 10210269 A1	25-09-2003	KEINE	
EP 1279750 A	29-01-2003	CN 1406288 A	26-03-2003
		WO 0181652 A1	01-11-2001
		TW 241357 B	11-10-2005
		US 2002192379 A1	19-12-2002
US 2004182714 A1	23-09-2004	KEINE	