



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 375 136 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
02.01.2004 Patentblatt 2004/01

(51) Int Cl.7: **B41C 1/10, B41N 1/00**

(21) Anmeldenummer: **03011112.4**

(22) Anmeldetag: **22.05.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

(30) Priorität: **17.06.2002 DE 10227054**

(71) Anmelder: **Heidelberger Druckmaschinen
Aktiengesellschaft
69115 Heidelberg (DE)**

(72) Erfinder:
• **Gutfleisch, Martin
69221 Dossenheim (DE)**
• **Hauptmann, Gerald Erik, Dr.
69245 Bammental (DE)**
• **Latzel, Harald, Dr.
69120 Heidelberg (DE)**
• **Peiter, Gerhard, Dr.
68519 Viernheim (DE)**

(54) **Wiederverwendbare Druckform**

(57) Es wird eine wiederverwendbare Druckform mit einer Druckfläche vorgestellt, welche eine mit wenigstens einer amphiphilen organischen Verbindung, deren polarer Bereich einen säureartigen Charakter hat, behandelte Metalloxydoberfläche, insbesondere eine nativ oxidierte Titanoberfläche, aufweist. In einer vorteil-

haften Ausführungsform wird n-Heptadecan-Hydroxamsäure $\{\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{OH}\}$ und/oder n-Octadecan-Phosphonsäure $\{\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{P}(\text{O})-(\text{OH})_2\}$ verwendet. Auch wird ein Verfahren zur Bebilderung einer wiederverwendbaren Druckform beschrieben. Die wiederverwendbare Druckform kann für den Offsetdruck eingesetzt werden.

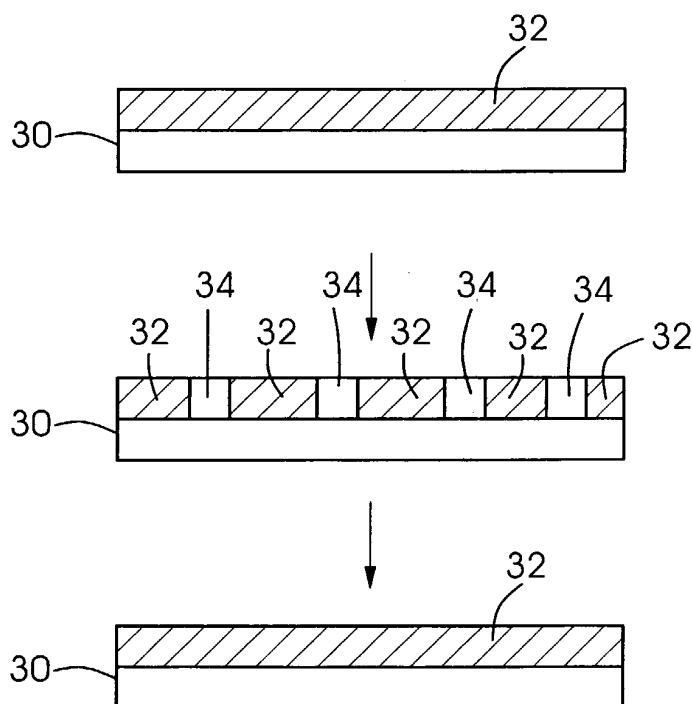


Fig.2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine wiederverwendbare Druckform, insbesondere für den Einsatz im Offsetdruck, mit einer Druckfläche, und ein Verfahren zur Bebilderung einer wiederverwendbaren Druckform.

[0002] Druckformen werden in Druckwerken von Druckmaschinen eingesetzt, um ein vorgegebenes Druckmuster, ein vorgegebenes Sujet oder Bild, auf einen Bedruckstoff aufzubringen. Typische Bedruckstoffe sind Papier, Pappe, Karton, organische Polymere, Textilien oder dergleichen. Im überwiegenden Maße kommen dabei Druckformen zum Einsatz, auf deren Druckfläche, ein Teil der Oberfläche der Druckform, dauerhaft das zu druckende Muster aufgebracht, strukturiert oder beschrieben ist. Derartige Druckformen können nur einfach genutzt werden. Aus verschiedenen Gründen ist es wünschenswert, Druckformen einzusetzen, welche mehrfach verwendet, insbesondere mehrfach beschrieben oder mehrfach bebildert, werden können. Anders ausgedrückt, von besonderem Interesse sind Druckflächen, welche nach einer Strukturierung in ein erstes Bild gelöscht und später in ein zweites Bild strukturiert werden können. Im Zusammenhang dieser Darstellung sei unter einer wiederverwendbaren Druckform eine Druckform mit einer Druckfläche verstanden, welche mehrfach in verschiedene Bilder strukturiert werden kann.

[0003] Beim Offsetdruck liegt eine Strukturierung der Druckfläche in Bereiche unterschiedlicher Benetzungseigenschaften, insbesondere hydrophile/lipophobe und hydrophobe/lipophile Bereiche, vor. Der Offsetdruck basiert auf der Ausnutzung der Nichtmischbarkeit von lipophilen Substanzen, insbesondere von öligen Fluiden oder Flüssigkeiten, und hydrophilen Substanzen, insbesondere von wässrigen Fluiden oder Flüssigkeiten, auf der Druckform, wobei die lipophile Substanz oder die Tinte oder Druckfarbe durch die bildaufbauenden Bereiche und die hydrophile Substanz oder Wasser durch die nichtbildaufbauenden Bereiche der Druckfläche festgehalten werden. Wenn die in geeigneter Weise vorbereitete Druckfläche mit hydrophiler und lipophiler Substanz benetzt wird, so halten die nichtbildmäßigen Bereiche vorzugsweise die hydrophile Substanz zurück und stoßen die lipophilen Substanz ab, während die bildmäßigen Bereiche die lipophile Substanz annehmen und die hydrophilen Substanz abweisen. In der Folge wird dann die lipophile Substanz in geeigneter Weise auf die Oberfläche eines Materials übertragen, auf dem das Bild fixiert werden soll. Entsprechend liegt auch beim wasserlosen Offsetdruck eine Strukturierung der Druckfläche in Bereiche unterschiedlicher Benetzungseigenschaften vor.

[0004] In der Literatur werden verschiedene Konzepte für wiederverwendbare, insbesondere wiederbeschreibbare Druckformen vorgestellt und diskutiert.

[0005] In der EP 0 911 154 A1 werden als Materialien für eine Oberfläche einer Druckform Titanat (TiO_2) oder Zirkonat (ZnO_2) vorgeschlagen, welche in keramischer Form sowohl rein als auch mit anderen metallischen Zusätzen in verschiedenen Mischungsverhältnissen vorliegen können. Diese Oberfläche ist in nicht angeregtem Zustand hydrophob und kann durch Bestrahlung mit ultravioletttem Licht in einen hydrophilen Zustand versetzt werden. Durch Erwärmung kann dieser Schaltvorgang wieder rückgängig gemacht werden. Die Bebilderung geschieht nun, indem die gesamte Oberfläche der Platte mit ultravioletttem Licht beleuchtet wird und Bereiche, die beim Druck Farbe führen sollen, durch eine Maske beziehungsweise einen Film abgedeckt werden. Zur Löschung werden anschließend die Bildbereiche thermisch, z. B. mit einem Laserstrahl, zurückgeschaltet.

[0006] Die Hydrophobie einer derartigen Metalloxydoberfläche basiert insbesondere auf einer mit Kohlenwasserstoffen kontaminierten Oberfläche an Luft, wie durch Messungen mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR), mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), mittels Atomic Force Microscopy (AFM) oder dergleichen festgestellt werden kann. Zwar lässt sich die Oberfläche mit Hilfe von UV-Strahlung oder Nasschemie hydrophilieren, jedoch wird sie wieder binnen weniger Stunden bei Lagerung an Luft unkontrolliert hydrophobiert. Es liegt also keine definierte, dauerhafte Hydrophobie als Ausgangszustand vor.

[0007] Weiterhin ist beispielsweise aus EP 0 962 333 A1 bekannt, Druckformen zu verwenden, deren Druckmuster veränderbar ist. Dabei werden auf die Druckformoberfläche hydrophobe oder hydrophile Materialien aufgebracht, anschließend die Druckformoberfläche mit Wasser benetzt und daraufhin auf die Druckformoberfläche Farbe aufgebracht. Aufgrund der hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften wird beim Benetzungsvorgang mit Wasser in den hydrophilen Flächenbereichen das Wasser angezogen, so dass die hydrophilen Flächenbereiche bei der anschließenden Beschichtung mit Druckfarbe keine Druckfarbe mehr aufnehmen. Nach einer vorgegebenen Anzahl von Druckvorgängen wird das aufgebrachte Druckmuster wieder entfernt. Anschließend kann die Druckform mit einem neuen Druckmuster strukturiert oder beschrieben werden. Dabei ist es bekannt, als Material für die Beschichtung der Druckformoberfläche eine Thiolverbindung einzusetzen. Die Thiolverbindung wird unter Einwirkung von Wärme wieder von der Druckformoberfläche entfernt.

[0008] Beim Vorgehen gemäß der technischen Lehre des Dokumentes EP 0 962 333 A1 ist es sehr aufwendig und zeitintensiv, eine definierte und hochgeordnete monomolekulare Schicht auf beliebigen, unbehandelten Oberflächen herzustellen. Einer möglichen technologischen Anwendung stehen insbesondere auch die Kosten des Goldsubstrates und der verwendeten selbstorganisierenden Moleküle mit Thiolgruppen (-SH) entgegen.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine wiederverwendbare Druckform zu schaffen, deren Druckfläche ein mehrfache Erzeugen und Löschen von Bildern gestattet.

[0010] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine wiederverwendbare Druckform mit den Merkmalen gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen charakterisiert.

[0011] Erfindungsgemäß wird eine wiederverwendbare, insbesondere wiederbeschreibbare oder wiederbebilderbare, Druckform mit einer Druckfläche, welche eine mit wenigstens einer amphiphilen organischen Verbindung deren polarer Bereich einen säureartigen Charakter hat, behandelte Metalloxidoberfläche aufweist, vorgeschlagen. Die amphiphile organische Verbindung kann eine tensidartige Verbindung sein. Die amphiphile organische Verbindung kann eine mit einem aliphatischen oder aromatischen Rest substituierte anorganische oder organische Säure sein, welche wenigstens ein Element aus der IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere Kohlenstoff (C), Phosphor (P), Schwefel (S) oder Stickstoff (N), aufweist. Der Rest kann ein unsubstituiertes oder ein substituiertes Aliphat oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aromat sein. Der Rest kann insbesondere teilweise oder vollständig halogeniert, insbesondere fluoriert sein. Der Rest kann insbesondere eine Kohlenstoffkette aufweisen, wobei die Anzahl der Kohlenstoffe größer oder gleich 12 und kleiner oder gleich 25 ist.

[0012] Die amphiphile organische Verbindung kann in einer Ausführungsform eine Hydroxamsäure oder eine Phosphonsäure sein. Insbesondere kann die amphiphile organische Verbindung in einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen wiederverwendbaren Druckform n-Heptadecan-Hydroxamsäure $\{CH_3-(CH_2)_{16}-C(O)-NH-OH\}$ oder n-Octadecan-Phosphonsäure $\{CH_3-(CH_2)_{17}-P(O)-(OH)_2\}$ sein. Die Metalloxidoberfläche kann eine nativ oxidierte Titanoberfläche, nativ oxidierte Edelstahloberfläche, beispielsweise Hastelloy, nativ oxidierte Aluminiumoberfläche, Titanat (TiO_2) oder Zirkonat (ZnO_2) sein. Der Erfindung liegt damit unter anderem der Gedanke zugrunde, technisch rauhe Metalloxidoberflächen mit amphiphilen, tensidartigen organischen Verbindungen, zu behandeln, insbesondere amphiphile, tensidartige organische auf technischen rauen Metalloxidoberflächen aufzubringen oder zu beschichten. Die wiederverwendbare Druckform kann damit auch insbesondere als (im Nanobereich) wiederbeschichtbare Druckform bezeichnet werden.

[0013] In anderen Worten ausgedrückt, die erfindungsgemäße Druckform weist eine Oberfläche auf, welche durch Einwirkung einer amphiphilen organischen Verbindung auf eine Metalloxidoberfläche erhalten wird. Details des zugrundeliegenden Verfahrens der Bereitstellung einer erfindungsgemäßen Druckform sind weiter unten beschrieben.

[0014] Die erfindungsgemäße wiederbeschreibbare Druckform ist mit besonderem Vorteil in einem Offsetdruckverfahren, insbesondere in direktem oder in indirektem Flachdruck, einsetzbar. Sie kann daher auch insbesondere als wiederbeschreibbare Offsetdruckform oder als (im Nanobereich) wiederbeschichtbare Offsetdruckform bezeichnet werden.

[0015] Mit Hilfe von amphiphilen, tensidartigen organischen Verbindungen ist es möglich, reproduzierbar definiert hydrophobe Metalloxidoberflächen, insbesondere Titanoxidoberflächen, herzustellen. Die durch eine amphiphile organische Verbindung behandelte Druckfläche kann hydrophobiert sein. Alternativ dazu ist es auch möglich, mittels hydrophil substituierten oder terminierten amphiphilen, tensidartigen Verbindungen reproduzierbar definiert hydrophile Metalloxidoberflächen herzustellen. Eine durch eine hydrophil substituierte amphiphile, tensidartige Verbindung behandelte Druckfläche kann hydrophil sein. In bevorzugter Ausführungsform sind die amphiphilen, tensidartigen organischen Verbindungen n-Heptadecan-Hydroxamsäure $(CH_3-(CH_2)_{16}-C(O)-NH-OH)$ -auch deren Tautomerieform - und/oder n-Octadecan-Phosphonsäure $(CH_3-(CH_2)_{17}-P(O)-(OH)_2)$. Die Metalloxidoberfläche wird in einen hydrophoben, farbführenden Zustand gebracht, welcher als Ausgangszustand für eine Bebilderung für ein Offsetdruckverfahren dienen kann. Der Kontaktwinkel, gemessen gegen Wasser, dieser hydrophoben Metalloxidoberflächen sind Werte aus der Zahlenmenge des Intervalls reeller Zahlen zwischen 80 und 120 Grad. Die Metalloxidoberfläche kann dann durch kontrollierte Energiezufuhr in einen hydrophilen, farbführenden Zustand gebracht werden. Der Kontaktwinkel, gemessen gegen Wasser, im hydrophilen Zustand sind Werte aus der Zahlenmenge des Intervalls reeller Zahlen zwischen 0 und 10 Grad. Der Hub zwischen den beiden Zuständen ist damit hinreichend groß für Offsetdruck. Die erfindungsgemäße Druckform ist schaltbar, insbesondere zwischen einem hydrophilen und einem hydrophoben Zustand. Nach einer Strukturierung der erfindungsgemäßen wiederbeschreibbaren Druckform in Bereiche im hydrophilen und Bereich im hydrophoben Zustand kann ein Offsetdruckverfahren durchgeführt werden.

[0016] Die erfindungsgemäße wiederverwendbare Druckform kann in verschiedenen Ausführungsformen mit unterschiedlichen topologischen und geometrischen Eigenschaften ausgeführt sein. Die erfindungsgemäße Druckform kann als Oberfläche eines Vollzylinders oder als Oberfläche eines Hohlzylinders realisiert sein. Der Zylinder, voll oder hohl, kann insbesondere ein gerader Kreiszylinder sein. Unter Oberfläche ist insbesondere die laterale Oberfläche zu verstehen. Alternativ dazu kann die erfindungsgemäße Druckform auch als eine Hülse oder als eine Platte ausgebildet sein. Eine Hülse weist zwei Oberflächen (Innenfläche und Außenfläche) auf und hat zwei Ränder. Die Hülse kann zylinderförmig mit gleichmäßigem Durchmesser, insbesondere Innendurchmesser oder Außendurchmesser, (kreis-hohlzylinderförmig) oder konisch, das heißt mit variablen, insbesondere gleichförmig zu- oder abnehmendem Durchmesser, insbesondere Innendurchmesser oder Außendurchmesser, sein. Innendurchmesser und Außendurchmesser können unterschiedlich variieren. Sie ist damit im topologischen Sinn ein nichteinfach zusammenhängendes Objekt. Eine Platte weist zwei Oberflächen (Oberseite und Unterseite) auf und hat einen Rand. Sie ist damit im topologischen Sinn ein einfach zusammenhängendes Objekt. Die Platte kann insbesondere quaderförmig oder rechteckig sein.

[0017] Die erfindungsgemäße wiederverwendbare Druckform kann in einen Druckwerk, insbesondere in einem Offsetdruckwerk, zum Einsatz kommen. Sie kann die Oberfläche eines Druckzylinders bilden oder auf der Oberfläche eines Zylinders aufgenommen sein. Ein erfindungsgemäßes Druckwerk zeichnet sich daher durch wenigstens eine erfindungsgemäße wiederverwendbare Druckform aus. Das erfindungsgemäße Druckwerk kann Teil einer Druckmaschine, insbesondere einer Offsetdruckmaschine, sein. Die Druckmaschine kann eine bogenverarbeitende oder eine bahnverarbeitende Druckmaschine sein. Eine bogenverarbeitende Druckmaschine kann einen Anleger, eine Anzahl von Druckwerken und einen Ausleger aufweisen. Eine erfindungsgemäße Druckmaschine weist wenigstens ein erfindungsgemäßes Druckwerk auf.

[0018] Im erfinderischen Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen wiederverwendbaren Druckform steht auch ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Bebilderung einer wiederverwendbaren, insbesondere wiederbeschreibbaren oder wiederbebilderbaren, Druckform mit diversen vorteilhaften Weiterbildungen. Dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt das Bestreben zugrunde, einen Kreisprozess zu schaffen, in welchem eine erfindungsgemäße Druckform mehrfach bebildert und gelöscht werden kann, so dass sich die Druckform insbesondere für den Offsetdruck eignet. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Bebilderung kann sowohl innerhalb als auch außerhalb eines Druckwerks oder einer Druckmaschine durchgeführt werden. Die Druckfläche kann bildmäßig durch Belichtung durch eine maskenartige Vorlage verarbeitet werden. Bevorzugt ist aber die punktweise direkte Belichtung mit digitaler Information.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Bebilderung einer wiederverwendbaren Druckform umfasst die folgenden Schritte: Es wird eine wiederverwendbare, insbesondere wiederbeschreibbare oder wiederbebilderbare Druckform mit einer Druckfläche, welche eine mit wenigstens einer amphiphilen organischen Verbindung behandelte Metalloxidoberfläche aufweist, bereitgestellt. Die wiederbeschreibbare Druckform kann insbesondere so ausgeführt sein, wie es oben in dieser Darstellung näher beschrieben ist. Ein Bild wird durch selektive, insbesondere räumlich und zeitlich selektive, punktweise Energiezufuhr auf der Druckfläche erzeugt. Anders ausgedrückt, es wird eine digitale Bebilderung ausgeführt. Durch die Bebilderung wird die Druckform von einem hydrophoben in einen hydrophilen Zustand überführt. Nach einem Bedrucken eines Bedruckstoffes, insbesondere in einem Offsetdruckverfahren, wird das Bild durch großflächige Energiezufuhr gelöscht. Um die wiederverwendbare Druckform für eine neue Bebilderung vorzubereiten, wird die Druckfläche der Druckform mit einer Lösung einer amphiphilen organischen Verbindung behandelt. Anders ausgedrückt, das Bereitstellen der Druckform wird iteriert oder wiederholt. Die Schritte des Bebilderns und Löschens können somit mehrfach mit verschiedenen Druckmustern oder Sujets durchgeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht einen Kreisprozess.

[0020] Im erfindungsgemäßen Verfahren kann in vorteilhafter Weise der Schritt des Bereitstellens der wiederverwendbaren Druckform die Behandlung der Druckfläche mit einer amphiphilen organischen Verbindung, deren polarer Bereich einen säureartigen Charakter hat, umfassen: Die Druckfläche wird mit einer wässrigen Lösung (auch reines Wasser) oder mit einer alkoholischen Lösung, insbesondere Ethanol, benetzt, welche wenigstens eine amphiphile organische Verbindung in geeigneter Konzentration, nahe an der Sättigungsgrenze, bevorzugt in der Konzentration 1mMol/l, enthält. Durch diesen Schritt wird die Metalloxidoberfläche einer amphiphilen organischen Verbindung ausgesetzt. In anderen Worten, die amphiphile organische Verbindung wird aufgebracht. Dieses Aufbringen oder Terminieren kann in vorteilhafter Weiterbildung in einem Ultraschallbad erfolgen. Das Aufbringen, Terminieren oder Belegen der Metalloxidoberfläche, insbesondere Titandioxidoberfläche, mit den Molekülen der amphiphilen organischen Verbindung erfolgt bereits in einigen Sekunden, wenn die Metalloxidoberfläche der Lösung ausgesetzt, beispielsweise in die Lösung eingetaucht wird, um eine makroskopisch feststellbare Änderung der Benetzungseigenschaft hervorzurufen.

[0021] Im erfindungsgemäßen Verfahren kann in vorteilhafter Weise der Schritt des Bereitstellens der wiederverwendbaren Druckform die folgenden Schritte umfassen: Die Druckfläche wird durch Bestrahlung der Metalloxidoberfläche mit einer UV-Lichtquelle gereinigt. Nicht anhaftende Verbindungen von der behandelten Metalloxidoberfläche werden entfernt. Diese Reinigung der behandelten Metalloxidoberfläche kann insbesondere mit einer alkoholischen Lösung, bevorzugt mit Ethanol, erfolgen. Die behandelte, gereinigte Metalloxidoberfläche wird mit einem wasserfreien Prozessgas, insbesondere mit Stickstoff, getrocknet.

[0022] In vorteilhafter Weise kann das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere das Bereitstellen der wiederverwendbaren Druckform, die folgenden Schritte zur Präparation der Metalloxidoberfläche umfassen. Die Metalloxidoberfläche kann eine Oberfläche aus der Menge der folgenden Oberflächen sein: Nativ oxidierte Titanoberfläche, nativ oxidierte Edelstahloberfläche, nativ oxidierte Aluminiumoberfläche, Titanat und Zirkonat. Genauer gesagt, einer ersten Bereitstellung der wiederverwendbaren Druckform können folgende Schritte zur Präparation vorgeordnet sein. Die Metalloxidoberfläche wird vorgereinigt. Eine Reinigung kann den Schritt des Abspülens mit Aceton, Ethanol, Isopropanol, Ethylacetat oder einem anderen geeigneten organischen Lösungsmittel umfassen. Ein Zweck ist insbesondere die Entfettung der Oberfläche. Die Metalloxidoberfläche kann dann einer wässrigen Lösung der Zusammensetzung ein Volumenanteil 25%ige NH_4OH Lösung und ein Volumenanteil 30%ige H_2O_2 Lösung in vier Volumenanteilen H_2O bei einer Temperatur von etwa 60°C etwa für die Dauer von 10 Minuten ausgesetzt werden.

[0023] Dieser Schritt ist insbesondere vorteilhaft für eine nativ oxidierte Titanoberfläche. Ein Zweck ist insbesondere

eine Oxidation von sich auf der Metalloxidoberfläche befindlichen Kohlenwasserstoffe. Eine Hauptreinigung kann durch ein Ätzen der Metalloxidoberfläche erfolgen. Das Ätzen kann durch eine Lösung der Zusammensetzung ein Volumenanteil 40%ige HF Lösung und drei Volumenanteile 30%ige H_2O_2 in zwanzig Volumenanteilen H_2O bei Zimmertemperatur für die Dauer von etwa 1 Minute durchgeführt werden. Ein Zweck ist insbesondere das Abtragen einiger einzelner Metalloxidlagen und das Einstellen einer definierten Rauigkeit der Metalloxidoberfläche. Ein definierter Oxidfilm, insbesondere eine hydrophile Oberfläche kann durch eine Oxidation der gereinigten und geätzten Oberfläche erreicht werden. Für die Oxidation kann die Oberfläche einer Lösung der Zusammensetzung ein Volumenanteil 25%ige NH_4OH Lösung und ein Volumenanteil 30%ige H_2O_2 Lösung in vier Volumenanteilen H_2O bei einer Temperatur von etwa 60°C ausgesetzt werden. Die Schritte des Ätzens und des Erzeugens eines definierten Oxidfilms ist insbesondere vorteilhaft für eine nativ oxidierte Titanoberfläche.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Bild auf der Druckfläche durch selektive punktweise Energiezufuhr zum Hydrophilieren mit Hilfe von elektromagnetischer Strahlung erzeugt. Die elektromagnetische Strahlung kann im Bereich von 150 bis 1200 Nanometern Wellenlänge liegen. Insbesondere kann die Energiezufuhr im infraroten Spektralbereich erfolgen. Die digitale Bebilderung kann durch einen Laser, bevorzugt mit ca. 1100 Nanometern Wellenlänge, erfolgen. Das Bild wird in der bevorzugten Ausführungsform durch großflächige Energiezufuhr zum Hydrophobieren mittels einer Bestrahlung der Druckfläche mit elektromagnetischer Strahlung gelöscht. Insbesondere kann die großflächige Bestrahlung im ultravioletten Spektralbereich erfolgen. Eine bevorzugte Lichtquelle ist ein Excimerstrahler.

[0025] In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach dem Bedrucken des Bedruckstoffes die Druckfläche von Druckfarbe gereinigt oder befreit. Insbesondere kann eine Reinigung unter Verwendung eines konventionellen Farbreinigers oder eines konventionellen Waschmittels, einer tensidhaltigen wässrigen Lösung, beispielsweise dem unter dem Namen EUROSTAR vertriebenen Waschmittel, vorgenommen werden.

[0026] In einer vorteilhaften Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach der Erzeugung eines Bildes durch selektive punktweise Energiezufuhr zum Hydrophilieren auf der Druckfläche der mit einer amphiphilen organischen Verbindung behandelten Metalloxidoberfläche, insbesondere Titandioxidoberfläche, die strukturierte Druckfläche mit wenigstens einer hydrophil substituierten oder terminierten amphiphilen, organischen Verbindung behandelt. Der Substituent kann eine Kopfgruppe am Molekül der Verbindung bilden. Die amphiphile, organische Verbindung kann eine Verbindung, wie sie in dieser Darstellung beschrieben ist, sein. Substituenten können insbesondere eine oder mehrere NH_2 -Gruppen, eine oder mehrere COOH -Gruppen oder eine oder mehrere OH -Gruppen sein. Die durch die selektive punktweise Energiezufuhr entstandenen Bereiche können auf diese Weise mit Molekülen der substituierten oder terminierten amphiphilen, organischen Verbindung belegt oder terminiert werden. Dieser zusätzliche Verfahrensschritt führt in vorteilhafter Weise zu einer Verstärkung und/oder Stabilisierung der Hydrophilie der punktweise bebilderten Bereiche.

[0027] Die Erfindung stellt eine wiederverwendbare, insbesondere wiederbeschreibbare oder wiederbebilderbare, Druckform mit verlässlich reproduzierbarem Verhalten bezüglich des Bebilderungs- sowie Löschvorgangs zur Verfügung. Die Erzeugung eines Bildes oder einer Struktur auf der Druckfläche ist einfach und verlässlich. Es ist nicht notwendig, dass sich eine Monolage der amphiphilen organischen Verbindung auf der Metalloxidoberfläche selbstorganisierend aufbaut. Das Verfahren zur Bebilderung erfordert damit eine geringe Bereitstellungszeit der erfindungsgemäßen Druckform. Das Aufbringen von oben erwähnten Verbindungen innerhalb eines Zeitraums von wenigen Minuten, reicht aus, um eine genügend starke Hydrophobierung der Metalloxidoberflächen, insbesondere für einen Einsatz im einem Offsetdruckverfahren, zu erreichen. Insbesondere ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Hydrophobierung von rauen Metalloxidoberflächen, wie sie in gängigen industriellen Produktionsverfahren hergestellt werden.

[0028] Weitere Vorteile und vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen der Erfindung werden anhand der nachfolgenden Figuren sowie deren Beschreibungen dargestellt. Es zeigt im Einzelnen:

Figur 1 ein Ablaufdiagramm einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Bebilderung einer erfindungsgemäßen wiederverwendbaren Druckform, und

Figur 2 eine schematische Darstellung der Strukturierung einer erfindungsgemäßen wiederverwendbaren Druckform, deren Druckfläche eine mit wenigstens einer amphiphilen organischen Verbindung behandelte Metalloberfläche aufweist, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0029] Ohne eine Einschränkung der Allgemeinheit hinsichtlich der amphiphilen organischen Verbindungen und hinsichtlich der Metalloxidoberflächen wird eine vorteilhafte Ausführungsform der erfindungsgemäßen wiederverwendbaren Druckform und eine vorteilhafte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Verfahren zur Bebilderung einer wiederverwendbaren Druckform anhand einer nativ oxidierten Titanoberfläche und anhand n-Octadecan-Phosphonsäure beispielhaft erläutert.

[0030] Die Figur 1 zeigt ein Ablaufdiagramm einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Bebilderung einer erfindungsgemäßen wiederverwendbaren Druckform. Proben mit Titanoberflächen können von der Unternehmung Goodfellow erworben werden. Um die zu behandelnde Titanoberfläche zunächst zu reinigen, wird diese mit einer Licht im ultravioletten Wellenlängenbereich bestrahlt. Der Verfahrensschritt der Bereitstellung 10 einer wiederverwendbaren Druckform umfasst das Aufbringen der amphiphilen, tensidartigen organischen Verbindungen: Die Titanoberfläche wird mit einer Lösung benetzt, die oben genannte Verbindungen in geeigneter Konzentration enthält. Die Titanoberfläche wird in 1mM ethanolische Lösung aus n-Octadecan-Phosphonsäure (Stearin-Phosphonsäure) bei Zimmertemperatur für die Dauer von etwa 5 Minuten getaucht. Eine Reinigung der behandelten Titanoberfläche wird durch Spülen mit Ethanol bewirkt, welches die nichtanhaftende Verbindungen aus der n-Octadecan-Phosphonsäure Lösung entfernt. Die gereinigten, behandelten Titanoberfläche wird mit einem wasserfreien, einem sogenannten trockenen Prozessgas, hier Stickstoff, vollständig getrocknet.

[0031] Derartig präparierte oder bereitgestellte Titanoberflächen sind hydrophob und können mit intensiven UV- oder IR-Lichtquellen bebildert werden. Mittels Bebilderung werden hydrophile Bereiche erzeugt. Als Lichtquelle wird in einer vorteilhaften Ausführungsform ein diodengepumter Yttrium-dotierter Faserlaser der Firma SDL eingesetzt. Lokale, selektive, digitale Bebilderung kann mittels 30 Mikrometer großen Lichtflecken (spots, $1/e^2$ Abfall) vorgenommen werden. Die Wellenlänge beträgt 1100 Nanometer, die Leistung 3 Watt und die Intensität oder Fluenz 15 bis 30 Joule/Quadratzentimeter. Im Verfahrensschritt der Bebilderung 12 von Titanoberflächen mit einer Infrarotlaser entsteht eine sichtbare Struktur oder ein sichtbares Muster.

[0032] Beispiele für diese sichtbaren Strukturen mit unterschiedlichem Farbeindruck sind in der folgenden Tabelle für eine mit einer amphiphilen organischen Verbindung, deren polarer Bereich einen säureartigen Charakter hat, behandelte Titanoberfläche zusammengestellt:

Farbeindruck	Muster	v [cm/s]	Einstrahldauer [μs]	Diodenstrom I [A]	Leistung P [W]	Fluenz [J/cm ²]	Energie pro Pixel W [mJ]
messing	vollfl.	25	72	16	1,95	17,7	0,13
dunkelblau	vollfl.	25	72	22	3,0	27,2	0,19
kupfer	vollfl.	25	72	25	3,7	33,5	0,24
graukupfer	pixelfl.	25	72	25	3,7	33,5	0,24
grauviolett	pixelfl.	25	72	22	3,0	27,2	0,19
beige	pixelfl.	25	72	25	1,95	17,7	0,13

[0033] Für eine einfache Titanoberfläche wurden dagegen folgende Farbeindrücke beobachtet:

Farbeindruck	v [cm/s]	Einstrahldauer [μs]	Diodenstrom I [A]	Leistung P [W]	Fluenz [J/cm ²]	Energie/ Pixel W [mJ]
kupfer	25	72	25	3,7	33,5	0,24
dunkelblau	25	72	22	3,0	27,2	0,19
blauviolett	25	72	19	2,5	22,6	0,16
messing	25	72	16	1,95	17,7	0,13
bronze	25	72	17	2,1	19,0	0,14
dunkelblau	25	72	22	3,0	27,2	0,19
blau	12,5	144	22	3,0	54,4	0,38
goldfarben	25	72	32	5,0	45,3	0,32

[0034] Für eine mehrfach behandelte Titanoberfläche - ohne Behandlung mit amphiphiler chemischer Verbindung, deren polarer Bereich einen säureartigen Charakter hat, wurden folgende Beispiele beobachtet:

Farbeindruck	Muster [mm x mm]	v [cm/s]	Einstrahldauer [μs]	Diodenstrom I [A]	Leistung P [W]	Fluenz [J/cm ²]	Energie/ Pixel W [mJ]
dunkelblau	vollfl. 3x7	25	72	22	3,0	27,2	0,19
dunkelblau - glänzend	vollfl. 3x7	25	2x72	22	3,0	2x 27,2	2x 0,19
schwarzblau	vollfl. 3x7	25	3 x 72	25	3,0	3x 27,2	3x 0,19
grau-blau	pixelfl* 3x7	25	72	25	3,0	27,2	0,19
graudunkelblau	pixelfl* 1,5x7	12	144	25	3,0	54,4	0,38

[0035] Die Variable v bezeichnet die Abtastgeschwindigkeit (Scangeschwindigkeit) der Druckfläche. Ein Muster kann vollflächig (vollfl.) oder pixelflächig (pixelfl.) bebildet sein. Die Pixelgröße beträgt 40 Mikrometer.

[0036] Verschiedene Laserenergien führen zu unterschiedlichen Farbeindrücken auf der Oberfläche. Die Farbeindrücke sind auf Oxide des Titans zurückzuführen, die nicht unbedingt stöchiometrische Zusammensetzung haben. XPS-Messungen haben gezeigt, dass nach der einmaligen nasschemischen Präparation, insbesondere wie sie oben näher beschrieben wurde, in einer Tiefe von 6 Nanometern an der Titanoberfläche verschiedene Oxidationsstufen des Titans vorliegen. Zum Beispiel sind TiO, TiO₂, Ti₂O₃ und metallisches Ti sind in diesen ersten 6 Nanometern der Oberfläche vorhanden. Nach einmaliger Laserbestrahlung wird der Oxidfilm an der Oberfläche schon dicker als 6 Nanometer, die mittels XPS-Methode detektierbaren 6 Nanometer bestehen im Rahmen der Messgenauigkeit zu 100% oder vollständig aus TiO₂. Eine einmalige, vollflächige Laserbehandlung ist nach der einmaligen nasschemischen Präparation ein sehr vorteilhafter Anfangszustand für die reversible (löschrare) Bebilderung an dieser Titanoberfläche. Mehrmalige Bebilderungen mit IR-Laser an denselben Bereichen der Oberfläche resultieren zwar in leichten Farbänderungen, haben aber keinen Einfluss auf die Benetzungseigenschaften dieser Bereiche. In anderen Worten ausgedrückt, durch die Bestrahlung der hydrophoben Oberfläche entstehen immer hydrophile Bereiche.

[0037] Eine funktionsfähige Druckform kann bei Einstrahlung von mehr als 15 Joule/Quadratzentimeter erhalten werden. Besonders gute Qualität wird ab 30 Joule/Quadratzentimeter erreicht.

[0038] Im dritten Verfahrensschritt des Druckens 14 erfolgt die Vervielfältigung des Sujets auf einen Bedruckstoff nach einem Offsetdruckverfahren. Optional kann nach dem Drucken die Titanoberfläche durch Kontakt mit einer Lösung geeigneter Zusammensetzung von Druckfarbe gereinigt werden. In der vorteilhaften Ausführungsform wird Farbreiniger der Firma EUROSTAR benutzt.

[0039] Im vierten Verfahrensschritt des Löschrns 18 wird die Titanoberfläche großflächig ultraviolettem Licht der Wellenlänge von etwa 172 Nanometern etwa für die Dauer von 5 Minuten ausgesetzt. Als Lichtquelle dient ein Xenon-Excimerstrahler der Firma Xeradex (OSRAM) mit einer optischen Leistung von 5 Watt bei elektrischer Leistung von 20 Watt.

[0040] Nun ist eine Wiederholung 110 der einzelnen Schritte, beginnend mit dem Schritt der Bereitstellung 10 der wiederverwendbaren Druckform, möglich. Der Kreisprozess lässt sich innerhalb von weniger als 30 Minuten durchführen.

[0041] Die Figur 2 ist eine schematische Darstellung der Strukturierung einer erfindungsgemäßen wiederverwendbaren Druckform, deren Druckfläche eine mit wenigstens einer amphiphilen organischen Verbindung, deren polarer Bereich einen säureartigen Charakter hat, behandelte Metalloberfläche aufweist, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Figur 2 zeigt drei Zustände der Druckform 30, deren zeitliche Ordnung durch die Pfeile angedeutet ist. Zunächst liegt die Druckform 30 mit einer großflächig hydrophoben Druckfläche 32 vor. Durch lokale, punktweise, selektive Bebilderung werden hydrophile Bereiche 34 auf der Oberfläche der Druckform 30 erzeugt. Die Oberfläche weist damit eine Struktur aus hydrophoben Bereichen 32 und hydrophilen Bereichen 34 auf, so dass sie zum Drucken, insbesondere in einem Offsetdruckverfahren verwendet werden kann. Nach einer großflächigen Bestrahlung der Oberfläche der Druckform 30 und Behandlung mit einer amphiphilen organischen Verbindung, deren polarer Bereich einen säureartigen Charakter hat, wird erreicht, dass die Druckform großflächig wieder eine hydrophobe Druckfläche 32 aufweist.

BEZUGSZEICHENLISTE

[0042]

- 5 10 Verfahrensschritt der Bereitstellung
 12 Verfahrensschritt der Bebilderung
 14 Verfahrensschritt des Druckens
 16 Verfahrensschritt des Löschens
 110 Wiederholung der Schritte
 10 30 Druckform
 32 hydrophobe Druckfläche
 34 hydrophile Bereiche

15 **Patentansprüche**

1. Wiederverwendbare Druckform, insbesondere für den Einsatz im Offsetdruck, mit einer Druckfläche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Druckfläche eine mit wenigstens einer amphiphilen organischen Verbindung, deren polarer Bereich einen
 20 säureartigen Charakter hat, behandelte Metalloxidoberfläche aufweist.
2. Wiederverwendbare Druckform gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die amphiphile organische Verbindung eine mit einem aliphatischen oder aromatischen Rest substituierte
 25 anorganische oder organische Säure ist, welche wenigstens ein Element aus der IV., V. oder VI. Hauptgruppe des
 Periodensystems aufweist.
3. Wiederverwendbare Druckform gemäß Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
 30 **dass** der Rest eine Kohlenstoffkette aufweist, wobei die Anzahl der Kohlenstoffe größer oder gleich 12 und kleiner
 oder gleich 25 ist.
4. Wiederverwendbare Druckform gemäß Anspruch 1, 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet,
 35 **dass** die amphiphile, organische Verbindung eine Hydroxamsäure oder eine Phosphonsäure ist.
5. Wiederverwendbare Druckform gemäß Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die amphiphile organische Verbindung n-Heptadecan-Hydroxamsäure $\{CH_3-(CH_2)_{16}-C(O)-NH-OH\}$ und/
 40 oder n-Octadecan-Phosphonsäure $\{CH_3-(CH_2)_{17}-P(O)-(OH)_2\}$ ist.
6. Wiederverwendbare Druckform gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Metalloxidoberfläche eine Oberfläche aus der Menge der folgenden Oberflächen ist: Nativ oxidierte Ti-
 45 tanoberfläche, nativ oxidierte Edelstahloberfläche, nativ oxidierte Aluminiumoberfläche, Titanat und Zirkonat.
7. Wiederverwendbare Druckform gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die behandelte Druckfläche durch eine amphiphile organische Verbindung hydrophobiert ist.
 50
8. Wiederverwendbare Druckform gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Druckform als Oberfläche eines Vollzylinders, als Oberfläche eines Hohlzylinders, als eine Hülse oder
 als eine Platte ausgebildet ist.
 55
9. Druckwerk,
gekennzeichnet durch
 wenigstens eine wiederverwendbare Druckform gemäß einem der vorstehenden Ansprüche.

10. Druckmaschine,
gekennzeichnet durch
wenigstens ein Druckwerk gemäß Anspruch 9.

11. Verfahren zur Bebilderung einer wiederverwendbaren Druckform,
gekennzeichnet durch,

- Bereitstellen (10) einer wiederverwendbaren Druckform mit einer Druckfläche, gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 8;
- Erzeugen (12) eines Bildes auf der Druckfläche **durch** selektive punktweise Energiezufuhr;
- Löschen (16) des Bildes nach einem Bedrucken eines Bedruckstoffes, insbesondere in einem Offsetdruckverfahren, **durch** großflächige Energiezufuhr.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,

dass das Bereitstellen der wiederverwendbaren Druckform das Benetzen der Druckfläche mit einer Lösung, welche wenigstens eine amphiphile organische Verbindung, deren polarer Bereich einen säureartigen Charakter hat, enthält, umfasst.

13. Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet,

dass das Bereitstellen der wiederverwendbaren Druckform die folgenden Schritte umfasst:

- Reinigen der Druckfläche durch Bestrahlung der Metalloxidoberfläche mit einer UV-Lichtquelle;
- Entfernen nicht anhaftender Verbindungen von der behandelten Metalloxidoberfläche; und
- Trocknen der Metalloxidoberfläche mit einem wasserfreien Prozessgas, insbesondere mit Stickstoff.

14. Verfahren gemäß Anspruch 11, 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet,

dass das Bereitstellen der wiederverwendbaren Druckform einen Schritt zur Präparation der Metalloxidfläche umfasst, in welchem die Metalloxidfläche vorgereinigt wird.

15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,

dass das Bereitstellen der wiederverwendbaren Druckform die folgenden Schritte zur Präparation einer nativ oxidierten Titanoberfläche umfasst:

- Ätzen der nativ oxidierten Titanoberfläche; und
- Erzeugen eines definierten Oxidfilms, insbesondere einer hydrophilen Oberfläche.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Erzeugung eines Bildes auf der Druckfläche durch selektive punktweise Energiezufuhr zum Hydrophilieren mit Hilfe von elektromagnetischer Strahlung, insbesondere im infraroten Spektralbereich erfolgt, und dass das Löschen des Bildes durch großflächige Energiezufuhr zum Hydrophobieren mittels einer Bestrahlung der Druckfläche mit elektromagnetischer Strahlung, insbesondere im ultravioletten Spektralbereich, erfolgt.

17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,

dass nach Erzeugen (12) eines Bildes auf der Druckfläche die Druckfläche mit wenigstens einer hydrophil substituierten oder terminierten amphiphilen, organischen Verbindung behandelt wird.

18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,

dass nach dem Bedrucken des Bedruckstoffes eine Reinigung der Druckfläche von Druckfarbe, insbesondere unter Verwendung eines konventionellen Farbreinigers, vorgenommen wird.

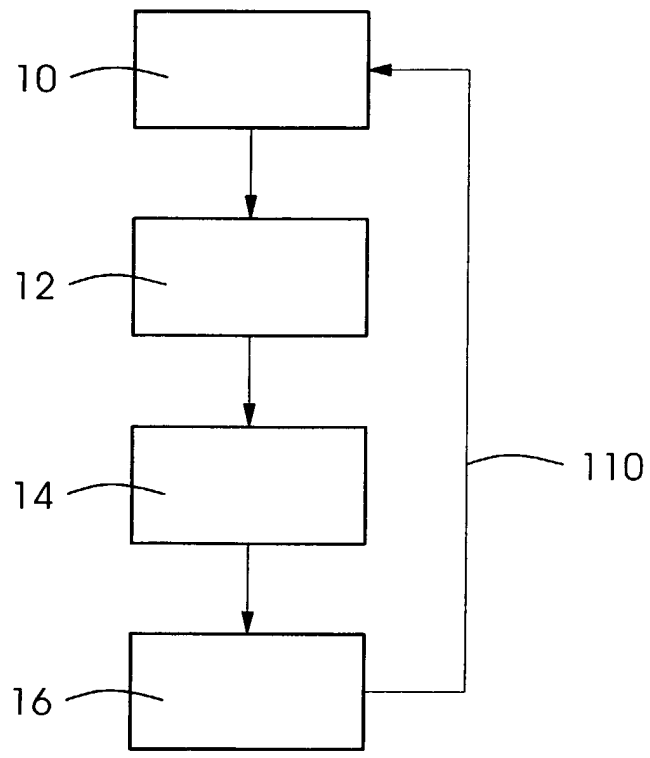


Fig.1

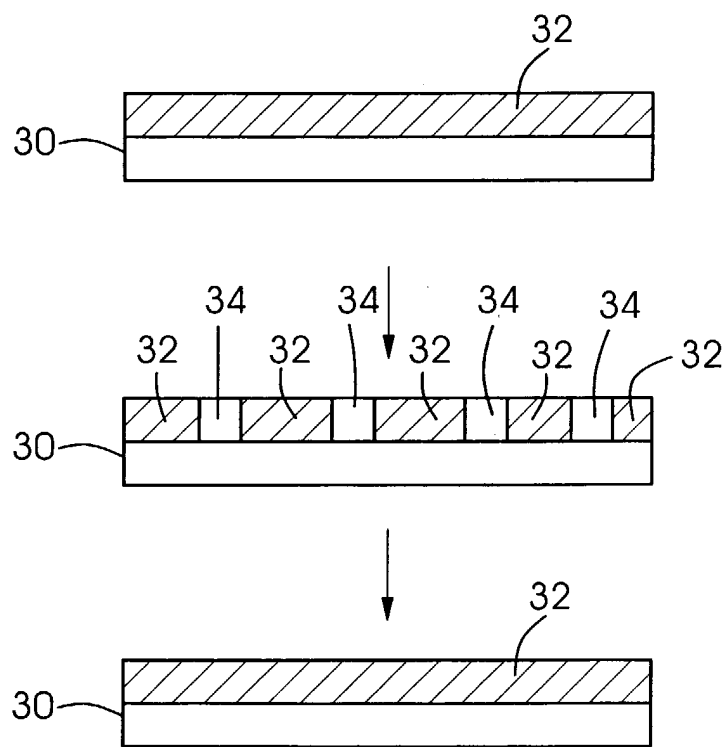


Fig.2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 01 1112

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200242 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 2002-386174 XP002255788 -& JP 2002 001899 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 8. Januar 2002 (2002-01-08)	1-3,6, 8-12	B41C1/10 B41N1/00
A	* Zusammenfassung *	4,5,7, 13-18	
	* Absatz [0021] - Absatz [0042] *		
	* Absatz [0051] - Absatz [0069] *		
	* Absatz [0079] - Absatz [0103] *		

A	EP 1 160 082 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 5. Dezember 2001 (2001-12-05)	1-18	
	* Absatz [0042] *		
	* Absatz [0053] *		
	* Absatz [0074] - Absatz [0078] *		

A	DE 198 26 377 A (HEIDELBERGER DRUCKMASCH AG) 16. Dezember 1999 (1999-12-16)	1-18	
	* das ganze Dokument *		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			B41C B41N
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
MÜNCHEN		26. September 2003	Vogel, T
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 01 1112

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-09-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2002001899 A	08-01-2002	KEINE	

EP 1160082 A	05-12-2001	JP 3422754 B2	30-06-2003
		JP 2001341447 A	11-12-2001
		EP 1160082 A2	05-12-2001
		US 2002000169 A1	03-01-2002

DE 19826377 A	16-12-1999	DE 19826377 A1	16-12-1999
		EP 0963839 A1	15-12-1999
		JP 2000006360 A	11-01-2000
		US 6318264 B1	20-11-2001

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82