



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
23.06.2004 Patentblatt 2004/26

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

(21) Anmeldenummer: **03027825.3**

(22) Anmeldetag: **04.12.2003**

(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

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

(72) Erfinder:
• **Hess, Peter, Prof. Dr.
69121 Heidelberg (DE)**
• **Schmohl, Andreas
69115 Heidelberg (DE)**

(30) Priorität: **19.12.2002 DE 10260114**

(54) **Druckform und Verfahren zum Ändern ihrer Benetzungseigenschaften**

(57) Es wird eine Druckform (10) mit einer Oberfläche (12) aus reinem Silizium oder aus einer Siliziumkeramik vorgeschlagen, welche ein aus hydrophilen und hydrophoben bestehendes Muster trägt, wobei die hydrophilen Bereiche einen ersten chemischen Zustand und die hydrophoben Bereiche einen zweiten, vom ersten chemischen Zustand verschiedenen chemischen Zustand aufweisen, wobei in hydrophoben Bereichen die Oberfläche (12) Siliziumatome aufweist, an denen jeweils wenigstens eine organische Endgruppe angebunden ist. Die organische Endgruppe kann insbeson-

dere eine unsubstituierte oder halogenierte Arylendgruppe oder Alkylendgruppe und über eine Si-C-, Si-O-C- oder Si-O-Si-C-Bindung angebracht sein. Es wird des Weiteren ein Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften der Druckform offenbart, wobei die Oberfläche (12) in einen ersten chemischen Zustand mit erster Benetzungseigenschaft gebracht wird und eine Teilmenge aller Bereiche der Oberfläche (12) in einen zweiten chemischen Zustand mit zweiter Benetzungseigenschaft durch Änderung der chemischen Endgruppen der Oberfläche (12) gebracht wird.

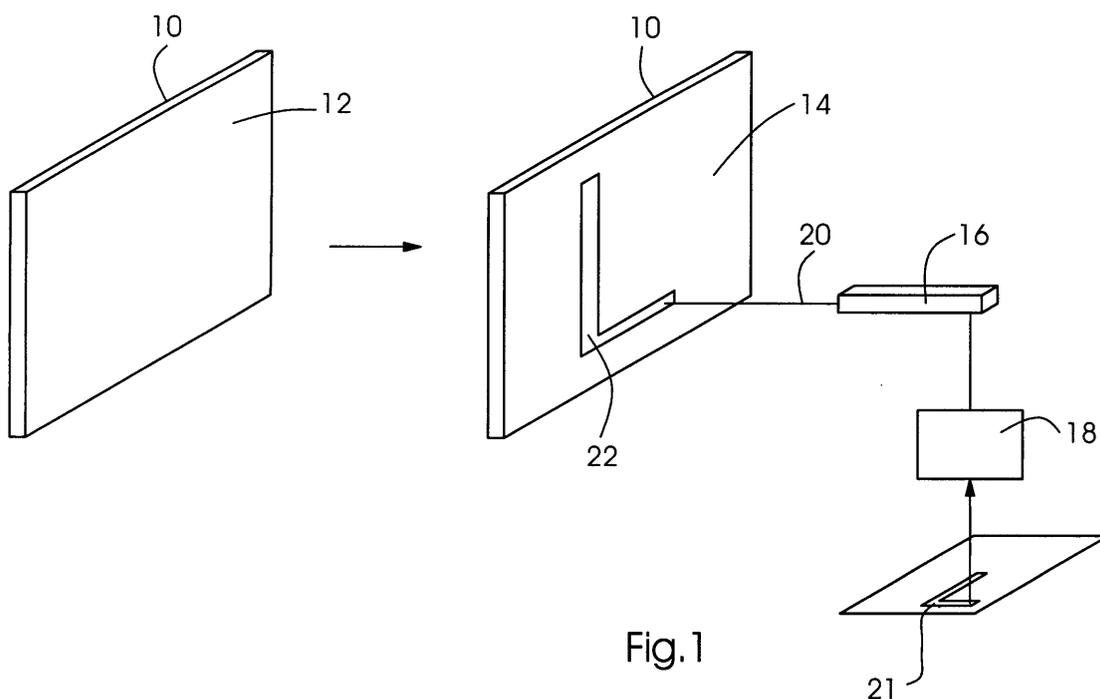


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Druckform mit einer Oberfläche, welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist und ein aus hydrophilen und hydrophoben Bereichen bestehendes Muster trägt, wobei die hydrophilen Bereiche einen ersten chemischen Zustand und die hydrophoben Bereiche einen zweiten, vom ersten Zustand verschiedenen chemischen Zustand, aufweisen. Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform mit einer Oberfläche, welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist, wobei die Oberfläche in einen ersten chemischen Zustand mit erster Benetzungseigenschaft gebracht wird und eine Teilmenge aller Bereiche der Oberfläche in einen zweiten chemischen Zustand mit zweiter Benetzungseigenschaft durch Änderung der chemischen Endgruppen der Oberfläche gebracht wird.

[0002] Aus dem Dokument US 3,678,852 ist eine Druckform bekannt, welche mit einem amorphen Halbleiter beschichtet ist. Der ungeordnete amorphe Zustand des Halbleiters lässt sich mit Hilfe eines Laserstrahls in einen höhergeordneten kristallinen Zustand verändern. Im kristallinen Zustand ist die Halbleiteroberfläche rauer, so dass die Umordnung der Halbleiteroberfläche dazu führt, dass Flüssigkeiten im Bereich der raueren Oberfläche besser haften als in den amorphen glatten Bereichen. Eine gemäß diesem Verfahren hergestellte Druckform ist durch die Mindestgröße der kristallinen Bereiche beschränkt.

[0003] Aus dem Dokument WO 00/21753 ist bekannt, dass eine Druckform mit einer Oberfläche, welche Silizium aufweist, in einen ersten chemischen Zustand mit einer ersten Benetzungseigenschaft und in einen zweiten chemischen Zustand mit einer zweiten Benetzungseigenschaft gebracht werden kann. Die lokale Benetzungseigenschaft, also die lokale hydrophile bzw. hydrophobe Benetzungseigenschaft der Druckform, kann über die Veränderung der chemischen Endgruppen der Oberfläche mit entsprechenden unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften kontrolliert werden. Zunächst wird eine Oberfläche mit einer ersten chemischen Struktur erzeugt, welche eine bevorzugt im Wesentlichen einheitliche hydrophile oder hydrophobe Benetzungseigenschaft aufweist. Diese Oberfläche wird dann in örtlich begrenzten Teilflächen durch eine lokal begrenzte Änderung der chemischen Struktur (Endgruppen) in den jeweils anderen Zustand der Benetzungseigenschaft, also von hydrophil nach hydrophob bzw. von hydrophob nach hydrophil, überführt.

[0004] In bevorzugter Ausführungsform ist im Dokument WO 00/21753 Silizium als Halbleiter gewählt. Die Oberfläche wird zunächst in einen hydrophoben Zustand versetzt, wobei sich an der Oberfläche beispielsweise SiH- , $\text{SiH}_2\text{-}$ und/oder $\text{SiH}_3\text{-}$ Gruppen befinden. Zur Änderung des hydrophoben Verhaltens wird dann lokal die hydrophobe Endgruppe durch eine hydrophile Endgruppe ausgetauscht oder in eine solche umgewandelt,

so dass beispielsweise SiOH- , SiOSi- und/oder SiO- Endgruppen die hydrophoben Endgruppen ersetzen.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine alternative Druckform mit Bereichen mit stärkerer Hydrophobizität oder in einem starken hydrophoben Zustand vorzuschlagen und ein Verfahren zum lokalen und wiederholten Ändern ihrer Benetzungseigenschaften anzugeben.

[0006] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Druckform mit den Merkmalen gemäß Anspruch 1 und ein Verfahren mit den Merkmalen gemäß Anspruch 10 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen charakterisiert.

[0007] Eine erfindungsgemäße Druckform, insbesondere Offset-Druckform, umfasst eine Oberfläche, welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist und ein aus hydrophilen und hydrophoben Bereichen bestehendes Muster trägt, wobei die hydrophilen Bereiche einen ersten chemischen Zustand und die hydrophoben Bereiche einen zweiten, vom ersten chemischen Zustand verschiedenen chemischen Zustand aufweisen. Die erfindungsgemäße Druckform zeichnet sich dadurch aus, dass in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche, bevorzugt in allen hydrophoben Bereichen die Oberfläche Siliziumatome aufweist, an denen jeweils wenigstens eine organische Endgruppe angebunden ist, bevorzugt jeweils eine Anzahl einer bestimmten organischen Endgruppe angebunden ist. Die Siliziumatome sind nicht nur genau mit einer $\text{CH}_3\text{-}$ Gruppe oder mit einer $\text{OCH}_3\text{-}$ Gruppe substituiert.

[0008] Bevorzugt weist die organische Endgruppe nicht nur genau eine $\text{CH}_3\text{-}$ Gruppe auf, wenn die Summe der Atommasse der an den Siliziumatomen in den Endgruppe gebundenen Atome unter 33,5 u liegt. Die Summe der Atommasse der an den Siliziumatomen in den Endgruppen gebundenen Atome, welche nicht Siliziumatome sind, ist bevorzugt größer als 33,5 u, insbesondere kann die organische Endgruppe schwerer als 33,5 u sein. Die Atommasse ist in relativen Atommasseneinheiten u angegeben. Eine Methylendgruppe hat etwa 15 u Atommasseneinheiten, eine Methanolendgruppe hat etwa 31 u, ein Fluoratom etwa 19 u.

[0009] Eine organische Endgruppe kann neben den durch den Fachmann üblicherweise als organische Endgruppe bezeichneten Kohlenstoffderivaten im Zusammenhang des erfinderischen Gedanken auch eine Endgruppe sein, welche eine nicht-organische Basiskette, insbesondere eine Si-O-Kette umfasst, wobei an Valenzen der Basiskette organische Substituenten, insbesondere $\text{CH}_3\text{-}$ Gruppen, gebunden sind.

[0010] In hydrophoben Bereichen weist die erfindungsgemäße Druckform in vorteilhafter Weise starke hydrophobe Endgruppen auf. Insbesondere können derart viele organische Endgruppen substituiert sein, dass die Benetzungseigenschaft, die Hydrophobie, des Teilbereichs der Oberfläche durch die Eigenschaft der organischen Endgruppe festgelegt ist. Der Unterschied

in den Benetzungseigenschaften der hydrophilen und hydrophoben Bereiche kann mit der Wahl einer organischen Endgruppe vielfältig gestaltet, insbesondere sehr kontrastreich oder stark ausgeführt werden. Die organische Endgruppe kann durch ein Reaktionsmittel erzeugt sein oder aus einem Reaktionsmittel hervorgehen.

[0011] Die Oberfläche der Druckform mit anorganisch gebundenem Silizium kann aus reinem Silizium, amorph, nanokristallin oder polykristallin oder kristallin bestehen. Neben reinem Silizium können aber auch Siliziumnitridkeramiken oder deren Schichtsysteme verwendet werden.

[0012] Insbesondere ist das Silizium nicht als Copolymer mit einem Kohlenstoffmakromolekül organisch gebunden. Die Siliziumnitridkeramiken können stöchiometrisch aus Si_3N_4 oder nicht stöchiometrisch aus Siliziumnitrid (Si_xN_y) bestehen. Die Siliziumnitridkeramiken können amorph sein. Weiterhin kann die Oberfläche der Druckform aus einer stöchiometrischen oder nicht stöchiometrischen Siliziumoxidkeramik (Glaskeramik) oder aus einer Mischphase aus Silizium, Sauerstoff und Stickstoff, einer Siliziumoxynitridkeramik ($\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$) bestehen. Auch in keramischer Form ist das Silizium anorganisch gebunden. In vorteilhafter Weise kann auf derartigen Oberflächen eine große Vielfalt in der Auswahl und möglichen Anordnungen von organischen Endgruppen realisiert, variiert und/oder kontrolliert werden. Insbesondere Siliziumnitridkeramiken können eine größere mechanische Festigkeit als reines Silizium besitzen.

[0013] In einer vorteilhaften Ausführungsform ist die Oberfläche der erfindungsgemäßen Druckform als dünner amorpher Film auf einem metallischen Träger, welcher zum Beispiel Titan (bevorzugt), Aluminium, Chrom oder Gold aufweist, aufgenommen. Insbesondere kann der Träger ein Metallblech, wie zum Beispiel Titanblech sein. Der Träger kann plattenförmig, zylinderförmig oder hülsenförmig sein. Der amorphe Film ist unter 500 Mikrometer dick, bevorzugt beträgt die Filmdicke 0,5 bis 10 Mikrometer. Alternativ dazu kann die Druckform auch vollständig aus dem amorphen Material bestehen. Ein hydrophiler Zustand einer Oberfläche, welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist, kann durch Oxid- und/oder Hydroxid-Endgruppen, beispielsweise Silanolgruppen (SiOH) realisiert werden. Typischerweise weist eine solche Oberfläche mehrere OH-Gruppen pro Quadratnanometer (nm^2) auf. Bei Oberflächen, welche Siliziumnitridkeramiken umfassen, treten neben Silanolgruppen zusätzlich noch hydrophile Silylamin-Endgruppen ($-\text{SiNH}_2$, $=\text{SiNH}$) an der Oberfläche auf. Dieser Zustand mit ausgeprägter Hydrophilie kann mittels naschemischer Reaktionen, wie beispielsweise im Dokument WO 00/21753, dessen Offenbarung durch Bezugnahme in diese Darstellung aufgenommen wird, beschrieben wird, oder durch thermische Aufheizung oder photochemisch, zum Beispiel mittels Ozonisierung in einer normalen Atmosphäre mit Sauerstoff und/oder Was-

sermolekülen oder mittels Photodissoziation, erreicht werden. Für die thermische Aufheizung kann bevorzugt eine Laserlichtquelle, welche im infraroten oder sichtbaren Spektralbereich emittiert, eingesetzt werden. Eine photochemische Umsetzung kann mittels UV- oder VUV-Bestrahlung (Vakuum Ultraviolett Bestrahlung mit einer Wellenlänge kleiner als 200 nm, insbesondere größer als 100 nm) bewirkt werden.

[0014] Ein hydrophober Zustand einer Oberfläche, welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist, kann mittels Wasserstoffterminierung, beispielsweise SiH -, SiH_2 - und/oder SiH_3 -Gruppen, bewirkt werden (Hydrosilane). Erfindungsgemäß kann die Oberfläche, welche Silizium aufweist, in einen stark hydrophoben Zustand versetzt werden, indem eine Terminierung mit Methyl-Endgruppen, insbesondere $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ oder $\equiv \text{Si}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, oder eine Terminierung mit unsubstituierten und/oder teilweise oder vollständig halogenierten, insbesondere chlorierten oder fluorierten, Alkylendgruppen, beispielsweise CF_3 -Gruppen, durchgeführt wird. In hydrophoben Bereichen können Siliziumatome an der Oberfläche mehrere organische Endgruppen tragen. Anders ausgedrückt, ein Siliziumatom an der Oberfläche kann mehrfach substituiert sein. Die organischen Endgruppen in hydrophoben Bereichen können insbesondere weniger als 21 Kohlenstoffatome aufweisen. Anders ausgedrückt, die Anzahl der Kohlenstoffatome kann eine natürliche Zahl aus dem Intervall von 1 bis 20 sein (mit Intervallrand). Insbesondere können bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome in einer Kette der organischen Endgruppe vorliegen. Kurze Ketten sind aufgrund der geringeren zur Abtragung benötigten Zeit und Energiemenge bevorzugt.

[0015] In hydrophoben Bereichen der erfindungsgemäßen Druckform können organische Endgruppen, insbesondere ring- oder kettenförmige Endgruppen, mittels einer Si-C-Bindung und/oder Si-O-C-Bindung und/oder einer Si-O-Si-C-Bindung angebunden sein.

[0016] Im Zusammenhang mit dem erfinderischen Gedanken steht auch ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform mit einer Oberfläche, welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist, wobei die Oberfläche (bevorzugt alle Bereiche der Oberfläche, welche eine Druckfläche bilden) in einen ersten chemischen Zustand mit einer ersten Benetzungseigenschaft gebracht wird und eine Teilmenge, insbesondere eine Teilmenge aller Bereiche, der Oberfläche in einen zweiten chemischen Zustand mit zweiter Benetzungseigenschaft durch Änderung der chemischen Endgruppe der Oberfläche gebracht wird. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass an Siliziumatomen an der Oberfläche organische Endgruppen derart angebunden werden, dass die Siliziumatome nicht nur genau mit einer CH_3 -Gruppe oder mit einer OCH_3 -Gruppe substituiert sind. Insbesondere kann die Summe der Atommassen der an den Siliziumatomen an der Oberfläche gebundenen Atome, die nicht Siliziumatome sind, grö-

ßer als 33,5 u sein. Insbesondere kann entweder die erste Benetzungseigenschaft hydrophil und die zweite Benetzungseigenschaft hydrophob oder die erste Benetzungseigenschaft hydrophob und die zweite Benetzungseigenschaft hydrophil sein.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit besonderem Vorteil mit einer Druckform durchgeführt werden, deren Oberfläche aus amorphem, nanokristallinem, polykristallinem oder kristallinem Silizium besteht oder eine stöchiometrische oder nicht stöchiometrische Siliziumkeramik ist, welche Sauerstoff und/oder Stickstoff aufweist. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können in hydrophoben Bereichen der Druckform unsubstituierte und/oder halogenierte, beispielsweise teilweise und/oder vollständig chlorierte und/oder teilweise fluorierte und/oder vollständig fluorierte Endgruppen, insbesondere Arylendgruppen oder Alkylendgruppen, als organische Endgruppen angebunden werden. Insbesondere können die organischen Endgruppen in den hydrophoben Bereichen CH_3 -Endgruppen und/oder CF_3 -Endgruppen sein. Insbesondere können die Kettenmoleküle CH_3 -Endgruppen und/oder CF_3 -Endgruppen besitzen.

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform dient der Erzeugung einer Struktur von hydrophilen und hydrophoben Bereichen auf der Druckform, so dass in einem Offsetdruckverfahren Vervielfältigungen der Struktur erzeugt werden können. Erfindungsgemäß kann im Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften der zweite chemische Zustand durch lokalisierte Prozessierung mit einer gesteuerten Lichtquelle derart erfolgen, dass der zweite chemische Zustand so erzeugt wird, dass er einer zu druckenden Bildinformation oder deren Negativ (nicht zu druckende Bildinformation) entspricht.

[0019] Eine direkte Anbindung von Alkylgruppen oder Fluoralkylgruppen an die Oberfläche der Druckform über Si-C-Bindungen kann durch Photoinitiation von Halogensilanen, beispielsweise $\text{Cl-Si}(\text{CH}_3)_3$, Alkoholen, Alkenen und/oder Alkinen erfolgen. In Lösung ist eine Anbindung mit reaktiven halogenhaltigen Molekülen wie Iodoform möglich.

[0020] Alkoxylnonolagen, anders ausgedrückt Alkylgruppen, welche über Si-O-C-Bindungen an der Oberfläche fixiert sind, können über Reaktionen von Alkoholen (R-OH), bevorzugt mit vier oder fünf Kohlenstoffatomen in einer Kette, da diese Substanzen wenig gefährlich für Mensch und Umwelt sind, oder Aldehyden (R-CHO) mit einer wasserstoffterminierten, halogenterminierten oder oxidterminierten Oberfläche, welche Silizium aufweist, erhalten werden. Hierbei ist R eine unsubstituierte Alkylgruppe oder Arylgruppe oder eine teilweise oder vollständig fluorierte Alkylgruppe oder Arylgruppe. Die Kohlenwasserstoffgruppe kann kettenförmig oder ringförmig, insbesondere aromatisch, beispielsweise ein Phenylring (C_6H_5 -) oder ein substituierter Phenylring, sein. Mittels Lichteinwirkung, bevorzugt

mit UV-Licht, zur photochemischen Aktivierung kann die Reaktion initiiert und/oder beschleunigt werden. Die kettenförmigen oder ringförmigen aromatischen unsubstituierten oder fluorierten Kohlenstoffendgruppen können eine unterschiedliche Anzahl von Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome, aufweisen.

[0021] Eine Anbindung von Alkylgruppen kann alternativ dazu über Si-O-Si-C-Bindungen durch Siloxanchemie mit Alkylchlorsilanen, Alkylalkoxysilanen, und/oder Alkylaminosilanen an einer oxidbedeckten Oberfläche, welche Silizium aufweist, erfolgen. Die unsubstituierte oder fluorierte Alkylgruppe kann eine Kette von mehreren Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome, aufweisen, an der sich eine CH_3 - oder eine CF_3 -Endgruppe oder mehrere CH_3 - oder CF_3 -Endgruppen befinden. Anders ausgedrückt, in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche weisen die organischen Endgruppen jeweils eine Kette von mehreren Kohlenstoffatomen auf, an der sich CH_3 - oder CF_3 -Gruppen befinden. Das hydrophobe Verhalten wird durch die Länge der Kohlenstoffkette nur wenig beeinflusst. Bei langen Ketten (bis zu 20 Kohlenstoffatomen) kann bei genügend hoher Oberflächendichte der organischen Endgruppen und einer geeigneten Kettenstruktur in vorteilhafter Weise eine zusätzliche Stabilisierung durch laterale van der Waals-Wechselwirkungen stattfinden, es kann sich eine selbstorganisierende Monolage (self assembled monolayer, SAM) ausbilden. Für den Druckprozess ist aber schon eine kurze Kohlenstoffkette und eine Anordnung, bei der nicht jedes Oberflächenatom eine organische Endgruppe besitzt, ausreichend. Anders ausgedrückt, die Anordnung kann eine relativ geringe Oberflächendichte der organischen Endgruppen aufweisen. Typische Konzentrationen liegen zwischen 10^{14} und 10^{11} Endgruppen pro cm^2 . Abhängig von der Kettenlänge muss eine ausreichend hohe Konzentration erreicht werden, um eine hinreichend starke Hydrophobie zu erzielen, gleichzeitig soll die Konzentration so gering wie möglich beziehungsweise notwendig sein, da in vorteilhafter Weise eine nachfolgende Entfernung der organischen Endgruppen bei kleinen Endgruppenmolekülen und/oder niedriger Oberflächendichte erleichtert wird.

[0022] Eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Anbindung von methyl- und/oder methylenhaltigen und/oder fluorhaltigen hydrophoben organischen Endgruppen an der Oberfläche einer Druckform kann in einer Reaktion mit wesentlich reaktiveren, insbesondere radikalischen, Ausgangsmolekülen erreicht werden. Beispielsweise kann eine organische Endgruppe durch Reaktion mit Iodoform und/oder mit Trimethylenmethan-Derivaten, welche in einem Triplett und/oder einem dipolaren Singulett-Zustand auftreten können, angebunden werden. Für die praktische Handhabung derart reaktiver Substanzen ist es vorteilhaft, ein stabiles Precursor-Molekül einzusetzen. In vorteilhafter Weise ist dieses das 1,1-Dialkoxy-2-Methylen-cyclopropan (DM-CP). Aus Methylen-cyclopropan-Derivaten können auf

thermischem Wege oder durch Bestrahlung dipolare Trimethylen-Derivate erzeugt werden. Weitere Vorteile und vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen der Erfindung werden anhand der nachfolgenden Beispiele dargestellt.

[0023] Das erste Beispiel betrifft eine Anbindung einer hydrophoben Schicht mit Alkylendgruppen bzw. Fluoralkylendgruppen mittels Si-C-Bindungen. Die Si-C-Bindungen weisen eine relativ hohe Stabilität auf.

[0024] Reaktive Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Alkene und/oder Alkine, können mittels Photoaktivierung direkt an Silizium unter Bildung von Si-C-Bindungen angelagert werden (\equiv Si-R). In anderen Worten ausgedrückt, an Siliziumoberflächenatomen werden R-Endgruppen gebildet oder angebunden, wobei R eine Aryl- oder Alkylgruppe bedeutet. Der Ausgangspunkt für eine solche Anbindung kann besonders vorteilhaft eine wasserstoffterminierte Siliziumoberfläche sein. Ein Verfahren, wie eine derartige wasserstoffterminierte Siliziumoberfläche erhalten werden kann, ist im Dokument WO 00/21753 beschrieben. Dieses Dokument wird durch Bezugnahme in den Offenbarungsgehalt dieser Darstellung aufgenommen. Dem Problem des relativ langsamen Reaktionsverlaufs, bei dem unter normalen Bedingungen gleichzeitig eine partielle Oxidation der Siliziumoberfläche einsetzen kann, kann mittels Einsatz reiner Chemikalien und reaktiver Precursor-Moleküle, beispielsweise von Radikalen, begegnet werden. Beim Einsatz derartiger reaktiver Precursor-Moleküle ergibt sich eine erhebliche Beschleunigung des Alkylierungsprozesses.

[0025] Ausgehend von einer im Wesentlichen gleichmäßigen stabilen Terminierung der Oberfläche mit Aryl- oder Alkylgruppen bzw. fluorierten Aryl- oder Alkylgruppen kann zur Bebilderung mit Laserstrahlung die Oberfläche räumlich selektiv, das heißt in Teilbereichen, oxidiert und damit hydrophiliert werden. Schließlich kann eine Löschung des Bildes erreicht werden, indem die gesamte Oberfläche oxidiert und/oder wieder wasserstoffterminiert wird, so dass der Ausgangszustand zurückgehalten wird.

[0026] In einer ersten Ausführungsform eines Verfahrens zur Bebilderung mit hydrophilen Domänen, das heißt zur Änderung der Benetzungseigenschaft von hydrophob in die Benetzungseigenschaft hydrophil, mit einem Laser im infraroten, sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich in der Atmosphäre werden Aryl- beziehungsweise Alkylendgruppen, insbesondere Methyl- bzw. Fluormethylendgruppen, je nach Bestrahlungszeit, Strahlungsleistung und Wellenlänge mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome in der organischen Endgruppe möglicherweise nicht immer vollständig, sondern nur teilweise oxidiert und abgetragen. Die verbleibenden Methyl-, Methyl- bzw. Fluormethylendgruppen werden in diesem Fall zu Aldehyd- bzw. Carboxyl-Gruppen oxidiert und damit ebenfalls hydrophil. Eine Schaltung von hydrophob auf hydrophil ist auch möglich, indem die organische Endgruppe, beispielsweise CH_3 , der organischen

Kette umgewandelt wird, ohne die organische Kette ganz abzutragen.

[0027] Werden sehr einfache Endgruppenmoleküle und/oder ein UV-Laser oder ein VUV-Laser (Vakuum UV, also insbesondere mit einer Wellenlänge kürzer als 200 nm) verwendet, so kann in einer alternativen zweiten, effektiven Ausführungsform des Verfahrens zur Bebilderung beim Bebilderungsschritt mit hydrophilen Domänen oder Teilbereichen die gesamte Endgruppe bis zum Silizium oder zu den Si-O-Si-Bindungen sehr schnell entfernt werden, indem bei der Photodegradierung alle C-C- und C-H-Bindungen dissoziiert und oxidiert werden. Wegen der Mitwirkung von Sauerstoff fallen als flüchtige Reaktionsprodukte der induzierten Radikalreaktionen hauptsächlich H_2O und CO_2 und eventuell auch CO an. An der derart von organischen Endgruppen befreiten Siliziumoberfläche entstehen hydrophile Gruppen, wie beispielsweise Silanolgruppen. Für den Fall einer Oberfläche aus einer Siliziumnitrid-Keramik können zusätzlich Silylamin-Gruppen entstehen. Für eine leichte Entfernung ist es somit sinnvoll, die Alkylgruppen möglichst kurzketzig zu wählen. Bevorzugt sind Kettenlängen von 1 bis 5 Kohlenstoffatomen. Für eine neue Bebilderung werden die Alkylgruppen vollständig entfernt. Eine Entfernung kann photochemisch mit UV- oder VUV-Lichtquellen, insbesondere Lasern, oder photothermisch mit infraroten oder sichtbaren Lichtquellen, insbesondere Lasern, erreicht werden.

[0028] Ein zweites Beispiel bezieht sich auf die Anbindung einer hydrophoben Schicht mit Aryloder Alkylendgruppen bzw. Fluoralkylendgruppen mittels Si-O-C-Bindungen.

[0029] Auf der Basis von Reaktionen von primären Alkoholen (R-OH) und/oder sekundären Alkoholen ($\text{R}-(\text{OH})_2$) und/oder Aldehyden (R-CHO) mit einer wasserstoffterminierten, halogenterminierten oder oxidterminierten Siliziumoberfläche erfolgt die Anbindung des Arylrestes oder Alkylrestes bzw. Fluoralkylrestes an die Oberfläche über eine Sauerstoffbrücke an den Kohlenstoff (Si-O-R). Es entsteht damit eine hydrophobe Oberfläche mit Aryl- oder Alkylendgruppen bzw. fluorierten Alkylendgruppen, welche wie bereits beim ersten Beispiel beschrieben mit hydrophilen Bereichen bebildert werden kann.

[0030] Sekundäre Alkohole mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen sind bevorzugt. Die sekundären Alkohole können unter bestimmten Bedingungen O-Brückenbindungen zwischen zwei organischen Endgruppen bilden, so dass der modifizierten Oberfläche zusätzliche Stabilität verliehen wird. Entsprechend den im ersten Beispiel beschriebenen Prozessen kann die Ausgangsterminierung wieder hergestellt werden.

[0031] Das dritte Beispiel bezieht sich auf eine Anbindung einer hydrophoben Schicht mit Aryloder Alkylendgruppen bzw. Fluoralkylendgruppen mittels Si-O-Si-C-Bindungen.

[0032] Ausgangspunkt ist eine oxidierte hydrophile Silizium-, Siliziumoxid- oder Siliziumnitrid-Oberfläche,

welche zumindest teilweise mit Silanol- und/oder Silylamin-Gruppen bedeckt ist. Auf dieser Oberfläche werden Moleküle mit hydrophoben Alkylendgruppen bzw. fluorierten Alkylendgruppen chemisorbiert (Si-O-Si-R). Diese hydrophobe Oberfläche kann mit Alkyltrimethoxisilanen, beispielsweise $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si-(OCH}_3\text{)}_3$, oder Fluoralkylmethoxisilanen, beispielsweise $\text{CF}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si-(OCH}_3\text{)}_3$, hergestellt werden. Dabei können die Siliziumatome der Si-O-Si-Ankergruppe zusätzlich über Sauerstoffbrücken untereinander vernetzt sein. Alternativ dazu reagieren Halogenatome oder NR_2 -, OH- oder OR-Gruppen von mono-, di- oder trifunktionalen Alkyldimethylsilanen, beispielsweise unter Bildung von Alkyldimethylsilylgruppen (Si-O-Si-(CH_3)₂-R, insbesondere Si-O-Si-(CH_3)₃). Die Oberflächendichte der Anker- bzw. der terminierenden organischen Endgruppenmoleküle muss dabei nicht der Dichte der Siliziumoberflächenatome entsprechen, sondern kann geringer sein. Eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydrophobierung der Oberfläche kann mit ungesättigten Verbindungen, wie beispielsweise Trimethylenmethan-Derivaten erreicht werden. Eine Bebilderung der hydrophoben Druckform in hydrophile Teilbereiche oder Domänen kann mittels Laser, wie bereits beim ersten Beispiel beschrieben, erreicht werden. Der hydrophile Ausgangszustand wird durch eine lichtinduzierte, insbesondere laserinduzierte Oxidation der gesamten Oberfläche zurückerhalten.

[0033] Weitere Vorteile und vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen der Erfindung werden anhand der nachfolgenden Figuren sowie deren Beschreibungen dargestellt.

[0034] Es zeigen:

Fig. 1 die schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens, und

Fig. 2 eine schematische Illustration einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens.

[0035] In Fig. 1 ist schematisch das erfindungsgemäße Verfahren dargestellt. Eine Druckform 10 ist plattenförmig ausgeführt und kann von einem Druckformzylinder, insbesondere in einer Druckmaschine aufgenommen werden. Die Druckform 10 hat eine Oberfläche 12, welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist. Diese Druckform 10 ist im Ausgangszustand insbesondere nach ihrem Herstellungsprozess üblicherweise mit einer nativen, wenige Nanometer dicken Oxidschicht bedeckt.

[0036] In einem ersten erfindungsgemäßen Verfahrensschritt wird die Druckform 10 mit einer definierten im Wesentlichen hydrophoben Oberfläche versehen. Die Oberfläche 12 der Druckform 10 wird zu diesem Zweck mit organischen Endgruppen oder fluorierten organischen Endgruppen terminiert. Es werden die freien Valenzen der Siliziumoberflächenatome mit den ent-

sprechenden Endgruppen, insbesondere Arylendgruppen, Alkylendgruppen oder Fluoralkyl-Endgruppen, abgesättigt.

[0037] Der hydrophobe Bereich 14 der Druckform 10 wird nun in einem weiteren Verfahrensschritt in Teilbereichen hydrophiliert. Dieses kann beispielsweise mit einer der oben angegebenen chemischen Reaktionen, insbesondere gemäß den Beispielen 1 bis 3, erfolgen. Für eine lokale Modifizierung der hydrophoben Oberfläche 14 haben sich zwei Verfahren als besonders geeignet herausgestellt. Wie in Fig. 1 beispielhaft gezeigt, kann lokal Energie mittels eines Lasers 16 zugeführt werden, so dass der chemische Umwandlungsprozess ausgelöst wird. Besonders geeignet dafür sind Laser (im Dauerstrichbetrieb oder gepulst), welche einen kleinen Strahlquerschnitt aufweisen, so dass die chemische Umsetzung in einem räumlich begrenzten Bereich durchgeführt werden kann. Dieser kann kleiner als der Strahlquerschnitt sein. Beispielsweise erzeugt ein Fluorlaser VUV-Licht mit einer Wellenlänge von etwa 157 nm. Licht mit kurzer Wellenlänge in diesem Spektralbereich kann alternativ dazu mit nichtlinearen optischen Prozessen aus Licht mit längerer Wellenlänge erzeugt werden. Mit diesem Laser oder einer anderen kurzweiligen Strahlungsquelle kann eine photochemische Oberflächenmodifikation erreicht werden. Für eine photothermische Modifikation kommen, wie oben bereits erwähnt, eine Vielzahl von Lichtwellenlängen in Frage, beispielsweise können Gaslaser (Excimerlaser) oder Festkörperlaser (zum Beispiel frequenzvervielfachte Nd-Laser) oder Diodenlaser eingesetzt werden.

[0038] Durch eine Steuerungseinheit 18 wird der Laser 16 angesteuert. Es sind Mittel zur Erzeugung einer Relativbewegung zwischen Laser 16 und Druckform 10 derart vorgesehen, dass der vom Laser 16 emittierte Lichtstrahl 20 alle Punkte der Oberfläche der Druckform 10, welche die Druckfläche darstellen, wenigstens einmal überstrichen werden oder erreicht werden können. Beispielsweise kann die Druckform 10 auf einem Druckformzylinder in einer Druckmaschine aufgebracht oder aufgenommen sein, so dass durch die Rotation des Zylinders um seine Symmetrieachse und eine Translation des Lasers 16 im Wesentlichen parallel zur Symmetrieachse des Zylinders der Lichtstrahl 20 die gesamte Oberfläche der Druckform 10 überstreichen kann. Der Lichtstrahl 20 bzw. der Laser 16 wird, während er über die Druckform geführt wird, ein- und ausgeschaltet oder ein- und ausgeblendet, so dass ein zu druckendes Muster 22 oder das Negativ des Musters als ein hydrophiles Bild in der hydrophoben Oberfläche eingebracht werden kann. Normalerweise ist diese molekulare Eigenschaftsänderung auf der Oberfläche der Druckform 10 mit bloßem Auge nicht zu erkennen, da es sich um eine mikroskopische Modifikation der Oberfläche handelt. Das aufgebrachte zu druckende Muster 22 entspricht einem Vorlagenbild 21, welches auf unterschiedliche Weise erzeugt werden kann. Beispielsweise kann ein Vorlagenbild 21 mit einem Digitalisierungsverfahren

oder direkt, beispielsweise mit Hilfe eines Graphikprogramms oder einer digitalen Kamera, erzeugt werden. Üblicherweise werden die Vorlagenbilder 21 in einem sogenannten RIP (raster imaging processor) verarbeitet und gespeichert. Der Speicher kann innerhalb oder außerhalb der Steuerungseinheit 18 liegen. Basierend auf den im RIP ermittelten und gespeicherten Daten wird dann der Lichtstrahl 20 so gesteuert, dass das zu druckende Muster 22 auf der Druckform 10 aufgebracht wird.

[0039] Um ein auf diese Art und Weise erzeugtes hydrophiles Bild in einer strukturierten Oberfläche 14 zu löschen, kann in einem weiteren Verfahrensschritt in einer ersten Ausführungsform auf alle weiteren Punkte der hydrophoben Oberfläche 14 lokal Energie mit Hilfe des Lasers 16 zugeführt werden, so dass schließlich die gesamte Oberfläche der Druckform 14 hydrophiliert und damit modifiziert, insbesondere einheitlich hydrophiliert oder unstrukturiert, ist. In einer zweiten Ausführungsform kann Energie breitflächig etwa mit einer Lampe, beispielsweise einer UV-Lampe, insbesondere kommerziell verfügbaren Excimer-Lampen mit verschiedenen UV-Wellenlängen, zugeführt werden.

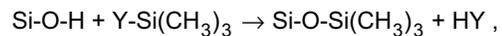
[0040] Anhand der Figur 2 wird eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer erfindungsgemäßen Druckform erläutert. Ausgegangen wird von einer Oberfläche 12 mit anorganisch gebundenem Silizium, welche Silizium(di)oxid umfasst (Teilbild I). Mit der Schreibweise Silizium(di)oxid soll darauf hingewiesen werden, dass bei ultradünnen Oxidschichten, unter 1 Nanometer, Suboxide SiO_x , mit $x < 2$, vorliegen und nur bei dickeren Oxidschichten Siliziumdioxid (SiO_2) vorliegt. Die Oberfläche weist an der Oberflächenlinie eine oxidierte Oberflächenschicht 26 auf, deren Dicke typischerweise im Nanometerbereich liegt. An Valenzen 28 der Oberfläche 12 sind Hydroxyl-Gruppen (OH-Gruppen) gebunden. Die Oberfläche 12 ist hydrophil. Eine derartige Oberfläche 12 kann auf unterschiedliche Weise erhalten werden. Indirekt ist die Oberfläche 12 durch Bildung einer nativen Oxidschicht (spontane oberflächige Oxidation) einer auf einem Trägermaterial abgeschiedenen amorphen Siliziumschicht erhältlich. Aus einer Flüssigphase oder Gasphase kann ein Silizium(di)oxidfilm auf einem Trägermaterial abgeschieden werden. Es kann auch Siliziumoxid als Glas verwendet werden. Das Trägermaterial beziehungsweise das Glas können als Platte, Zylinder oder Hülse, insbesondere für den Einsatz in einer Druckmaschine, geformt sein. Die im folgenden beschriebenen Schritte können insbesondere in der Druckmaschine erfolgen, wenn die Druckform in einem Druckwerk aufgenommen ist.

[0041] In einem folgenden Schritt wird die Oberfläche 12 vor der hydrophoben Terminierung gereinigt. Bevorzugt geschieht dieses durch großflächige Bestrahlung mit dem VUV-Licht einer Lampe unter 200 nm Wellenlänge, bevorzugt 172 nm Wellenlänge. Der Vorgang ist selbstlimitierend; bei Zimmertemperatur überzieht sich

die Oberfläche mit einer wenige Monolagen starken Oxidhaut. Alternativ zur Bestrahlung mit UV-Licht kann eine Reinigung durch Behandlung mit Ozon (O_3) oder eines anderen Oxidationsmittels, wie zum Beispiel konzentrierter Salpetersäure (HNO_3), Wasserstoffperoxid-Lösung (H_2O_2) oder dergleichen erfolgen. Weiterhin alternativ ist eine Plasmabehandlung wirkungsvoll. Eine oxidative Reinigung kann typischerweise in etwa 10 Minuten abgeschlossen sein.

[0042] Durch die im unmittelbar anschließenden Schritt 32 folgenden Terminierung wird die Oberfläche, bevorzugt die gesamte Oberfläche hydrophob, also wasserabweisend. Die Terminierung erfolgt mit Trimethylsilyl-Derivaten, beispielsweise Hexamethyldisiloxan, Chlortrimethylsilan, Hexamethyldisilazan, Ethoxytrimethylsilan oder Dimethylaminotrimethylsilan.

[0043] Eine derartige Terminierungsreaktion kann nach einem allgemeinen Reaktionsschema wie folgt ablaufen:



wobei Y eine geeignete Abgangsgruppe ist. Beispielsweise kann Y eine OH-Gruppe, ein Halogenatom, eine NH_2 -Gruppe oder dergleichen sein. Das nicht Methylgruppen tragende Si-Atom befindet sich in beziehungsweise an der Oberfläche 12.

[0044] Bevorzugt ist eine Präparationsmischung aus Hexamethyldisiloxan, einem vollständig am zweiten C-Atom halogenierten Ethanol und konzentrierter Schwefelsäure (ungefähr 90%ig). Besonders bevorzugt ist eine Mischung aus 1,0 bis 1,6 g Hexamethyldisiloxan, 4,5 bis 8,0 g Trifluorethanol und 0,8 bis 1,5 g 90%ige Schwefelsäure, insbesondere 1,3 g Hexamethyldisiloxan, 6,0 g Trifluorethanol und 1,2 g 90%ige Schwefelsäure. Schon aus finanziellen Gründen ist die Trifluorethanolkonzentration zu minimieren. Für die Variation des Mischungsverhältnisses ist zu beachten, dass bei einer zu hohen Konzentration von Hexamethyldisiloxan und zu wenig der anderen Komponenten eine Phasentrennung erfolgt. Bei zu viel Schwefelsäure können unerwünschte Nebenreaktionen auftreten.

[0045] Die flüssige Mischung wird zur Terminierung auf die gereinigte oxidierte Siliziumoberfläche gebracht. Beispielsweise kann die Mischung mit einem Schaber aus Kunststoff auf die Oberfläche gestrichen werden. Alternativ dazu kann die Oberfläche langsam in der Präparationsmischung gebadet, durch ein mit der Präparationsmischung gefülltes Bad geführt werden. Die Reaktionszeit liegt bei etwa 10 Sekunden. Von der terminierten Oberfläche fließt die Präparationslösung selbständig ab beziehungsweise sammelt sich zu kleinen Tröpfchen, welche mit Wasser abgespült werden oder mittels des Dochtprinzips von der Oberfläche abgesaugt werden können.

[0046] Alternativ zu der beschriebenen Präparationsmischung kann auch besonders vorteilhaft Hexamethyl-

disilazan eingesetzt werden. Diese Substanz kann direkt, also ohne weitere Komponente, angewendet werden. Es kann gut als Dampf der Oberfläche zugeführt werden, allerdings ist eine Absaugvorrichtung vorteilhaft, da dabei Ammoniakgas (NH₃) freigesetzt wird. Da Hexamethyldisilazan einen hohen Dampfdruck besitzt, ist ein anschließendes Abspülen der Oberfläche nicht notwendig. Die Reaktionszeit liegt ebenfalls bei etwa 10 Sekunden.

[0047] Das Ergebnis der Terminierung ist eine Oberfläche 12, welche anorganische gebundenes Silizium und eine oxidierte Oberflächenschicht 26 (Silizium(di)oxid) aufweist, auf der Hydroxylgruppen durch Trimethylsilyloxygruppen in einem Umfang ersetzt worden sind, dass die Oberfläche als ganzes hydrophobe Eigenschaften aufweist. In Fig. 2 sind die organischen Endgruppen 30 grob schematisch im Teilbild II gezeigt.

[0048] Im unmittelbar anschließenden Schritt wird die hydrophobe Terminierung durch Bebilderung oder Energieeintrag lokal entfernt, so dass an den bebilderten Stellen wieder eine hydrophile Silizium(di)oxidoberfläche entsteht (Strukturierungsschritt 34, Teilbild III der Fig. 2). Bevorzugt erfolgt eine Bebilderung mittels eines Lasers, wobei IR-, NIR-, sichtbare oder UV-Strahlung eingesetzt werden kann. Unter der Silizium(di)oxidschicht kann ein Material, beispielsweise eine metallische oder keramische Schicht, mit einem hohen Absorptionskoeffizienten eingesetzt werden, damit die Strahlung in einem kleinen Volumen mit hohem Wirkungsgrad absorbiert wird. Im sichtbaren oder UV Spektralbereich kann (dotiertes) amorphes Silizium als Absorptionsschicht fungieren.

[0049] Nach erfolgter Strukturierung in hydrophile und hydrophobe Bereiche, einem zu vervielfältigenden Bild oder Farbauszug entsprechend, kann die Druckform in einem Offsetdruckverfahren mit konventioneller Druckfarbe abgedruckt werden. Nach Beendigung des Druckens können Reste der Druckfarbe mit für den Druckereibetrieb üblichen Waschmitteln oder Lösungsmitteln entfernt werden. Für eine Grobreinigung sind etwa 5 Minuten erforderlich.

[0050] Schließlich kann die Strukturierung gelöscht werden: Beim Löschvorgang werden sowohl organische Verunreinigungen, wie Farbreste oder Lösungsmittelreste, als auch die hydrophobe Terminierung der Oberfläche beseitigt (Löschschritt 36 in Fig. 2). Der Löschprozess dient also der Wiederherstellung einer unstrukturierten hydrophilen Oberfläche. In diesem Sinne entspricht das Teilbild IV der Fig. 2 dem Teilbild I der Fig. 2, wenn großflächig die organischen Endgruppen 30 entfernt worden sind und die Oberfläche 12 an den Valenzen 28 wieder OH-Gruppen trägt. Der Si-O-Anteil der organischen Endgruppe kann aber an der oxidierten Oberflächenschicht 26 der Oberfläche 12 verbleiben, so dass die Oberflächenlinie 24 durch eine neue Oberflächenlinie 38 ersetzt wird. Anders ausgedrückt, Silizium (di)oxid kann langsam auf der Oberfläche 12 anwachsen, ohne dabei die Zusammensetzung prinzipiell oder

die Benetzungseigenschaften zu verändern. Das Löschen kann bevorzugt durch Energieeinwirkung mittels eines Lasers erfolgen, mit anderen Worten eine großflächige Bebilderung oder eine Reinigung mittels UV-Licht, wie oben bereits beschrieben, wird durchgeführt.

[0051] Mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens, in verschiedenen Ausführungsformen, lässt sich eine hydrophobe Oberfläche 14 der Druckform 10 durch lokale photoinduzierte Reaktionsprozesse in Teilbereichen in einen veränderten, zweiten chemischen Zustand, insbesondere hydrophilen Zustand überführen. Die Oberfläche der Druckform 10 kann auch großflächig in entweder den ersten chemischen Zustand oder den zweiten chemischen Zustand versetzt werden, so dass ein zu druckendes Muster 22 wieder entfernt wird und eine erneute Strukturierung vorgenommen werden kann. Die Druckform 10 kann auch als wiederbeschreibbare Druckform oder wiederverwendbare Druckform bezeichnet werden. Die erfindungsgemäße Druckform ist insbesondere eine Offset-Druckform.

BEZUGSZEICHENLISTE

[0052]

- | | |
|----|------------------------------|
| 10 | Druckform |
| 12 | Oberfläche |
| 14 | hydrophober Bereich |
| 16 | Laser |
| 18 | Steuereinheit |
| 20 | Lichtstrahl |
| 21 | Vorlage |
| 22 | zu druckendes Muster |
| 24 | Oberflächenlinie |
| 26 | oxidierte Oberflächenschicht |
| 28 | Valenz |
| 30 | organische Endgruppe |
| 32 | Terminierungsschritt |
| 34 | Strukturierungsschritt |
| 36 | Löschschritt |
| 38 | neue Oberflächenlinie |

45 Patentansprüche

1. Druckform (10) mit einer Oberfläche (12), welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist und ein aus hydrophilen und hydrophoben Bereichen bestehendes Muster trägt, wobei die hydrophilen Bereiche einen ersten chemischen Zustand und die hydrophoben Bereiche einen zweiten, vom ersten Zustand verschiedenen chemischen Zustand aufweisen,

dadurch gekennzeichnet,

dass in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche die Oberfläche (12) Siliziumatome aufweist, an denen jeweils wenigstens eine organische End-

- gruppe angebunden ist, wobei die Siliziumatome nicht nur genau mit einer CH₃-Gruppe oder mit einer OCH₃-Gruppe substituiert sind.
2. Druckform (10) mit einer Oberfläche (12), welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist, gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberfläche (12) amorphes, nanokristallines, polykristallines oder kristallines Silizium oder eine stöchiometrische oder nicht stöchiometrische Siliziumkeramik, welche Sauerstoff und/oder Stickstoff aufweist, ist.
 3. Druckform (10) mit einer Oberfläche (12), welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist, gemäß Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberfläche (12) als dünner amorpher Film auf einem metallischen Träger aufgenommen ist.
 4. Druckform (10) mit einer Oberfläche (12), welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist, gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in wenigstens einem der hydrophilen Bereiche die Oberfläche (12) Siliziumatome aufweist, an denen Oxid- und/oder Hydroxy- und/oder Silylamin- und/oder Aldehyd- und/oder Carboxyl-Endgruppen angebunden sind.
 5. Druckform (10) mit einer Oberfläche (12), welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist, gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche die organischen Endgruppen unsubstituierte und/oder teilweise chlorierte und/oder vollständig chlorierte und/oder teilweise fluorierte und/oder vollständig fluorierte Endgruppen sind.
 6. Druckform (10) mit einer Oberfläche (12), welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist, gemäß Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche die organischen Endgruppen jeweils eine Kette von mehreren Kohlenstoffatomen aufweisen, an der sich CH₃- oder CF₃-Gruppen befinden.
 7. Druckform (10) mit einer Oberfläche (12), welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist, gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche die organischen Endgruppen weniger als 21 Kohlenstoffatome aufweisen.
 8. Druckform (10) mit einer Oberfläche (12), welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist, gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche die organischen Endgruppen mittels einer Si-C-Bindung und/oder einer Si-O-C-Bindung und/oder einer Si-O-Si-C-Bindung angebunden sind.
 9. Druckform (10) mit einer Oberfläche (12), welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist, gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche Siliziumatome an der Oberfläche (12) mehrere organische Endgruppen tragen.
 10. Druckform (10) mit einer Oberfläche (12), welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist, gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche Siliziumatome drei Methylgruppen oder eine O-Si-(CH₃)₃-Gruppe tragen.
 11. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform (10) mit einer Oberfläche (12), welche anorganisch gebundenes Silizium aufweist, wobei die Oberfläche (12) in einen ersten chemischen Zustand mit erster Benetzungseigenschaft gebracht wird und eine Teilmenge der Oberfläche (12) in einen zweiten chemischen Zustand mit zweiter Benetzungseigenschaft durch Änderung der chemischen Endgruppen der Oberfläche (12) gebracht wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass an Siliziumatomen an der hydrophoben Oberfläche (12) organische Endgruppen derart angebunden werden, dass die Siliziumatome nicht nur genau mit einer CH₃-Gruppe oder mit einer OCH₃-Gruppe substituiert sind.
 12. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform (10) gemäß Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass entweder die erste Benetzungseigenschaft hydrophil und die zweite Benetzungseigenschaft hydrophob oder die erste Benetzungseigenschaft hydrophob und die zweite Benetzungseigenschaft hydrophil ist.
 13. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform (10) gemäß Anspruch 11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberfläche (12) amorph ist, nanokristallines, polykristallines oder kristallines Silizium enthält oder eine stöchiometrische oder nicht stöchio-

metrische Siliziumkeramik, welche Sauerstoff und/oder Stickstoff aufweist, ist.

14. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform (10) gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche unsubstituierte und/oder teilweise chlorierte und/oder vollständig chlorierte und/oder teilweise fluorierte und/oder vollständig fluorierte Alkylendgruppen als organische Endgruppen angebunden werden. 5
15. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform (10) gemäß Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche Ketten von mehreren Kohlenstoffatomen, an denen sich CH_3 - oder CF_3 -Gruppen befinden, als organische Endgruppen angebunden werden. 10
16. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform (10) gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 11 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zweite chemische Zustand durch lokalisierte Prozessierung mit einer gesteuerten Lichtquelle derart erfolgt, dass der zweite chemische Zustand so erzeugt wird, dass er einer zu druckenden Bildinformation oder deren Negativ entspricht. 15
17. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform (10) gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 11 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** der chemische Zustand mit hydrophiler Benetzungseigenschaft durch thermische Aufheizung oder photochemisch erreicht wird. 20
18. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform (10) gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 11 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** Arylgruppen und/oder Alkylgruppen und/oder Fluoralkylgruppen und/oder Chloralkylgruppen über eine Si-C-Bindung durch Photoinitiation mit Halogensilanen, Alkoholen, Alkenen oder Alkinen angebunden werden. 25
19. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform (10) gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 11 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** organische Endgruppen durch Reaktion mit Iodoform und/oder Trimethylenmethan-Derivaten und/oder Methylencyclopropan-Derivaten und/oder 1,1-Dialkoxy-2-Methylencyclopropan (DMCP) 30
- und/oder Trimethylsilyl-Derivaten angebunden werden. 35
20. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform (10) gemäß Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trimethylsilyl-Derivat Hexamethyldisiloxan oder Hexamethyldisilazan ist. 40
21. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform (10) gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 11 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** Arylgruppen und/oder Alkylgruppen über eine Si-O-C-Bindung durch Reaktion von primären Alkoholen und/oder sekundären Alkoholen und/oder Aldehyden angebunden werden. 45
22. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform (10) gemäß Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** mittels Lichteinwirkung die Reaktion initiiert und/oder beschleunigt wird. 50
23. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform (10) gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 11 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** Alkylgruppen über eine Si-O-Si-C-Bindung durch Reaktion mit Alkylalkoxysilanen, Alkylalkaminosilanen und/oder Alkylchlorsilanen angebunden werden. 55
24. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform (10) gemäß Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** Alkylgruppen über eine Si-O-Si-C-Bindung durch Reaktion mit Alkyltrimethoxysilanen und/oder Fluoralkylmethoxysilanen angebunden werden.

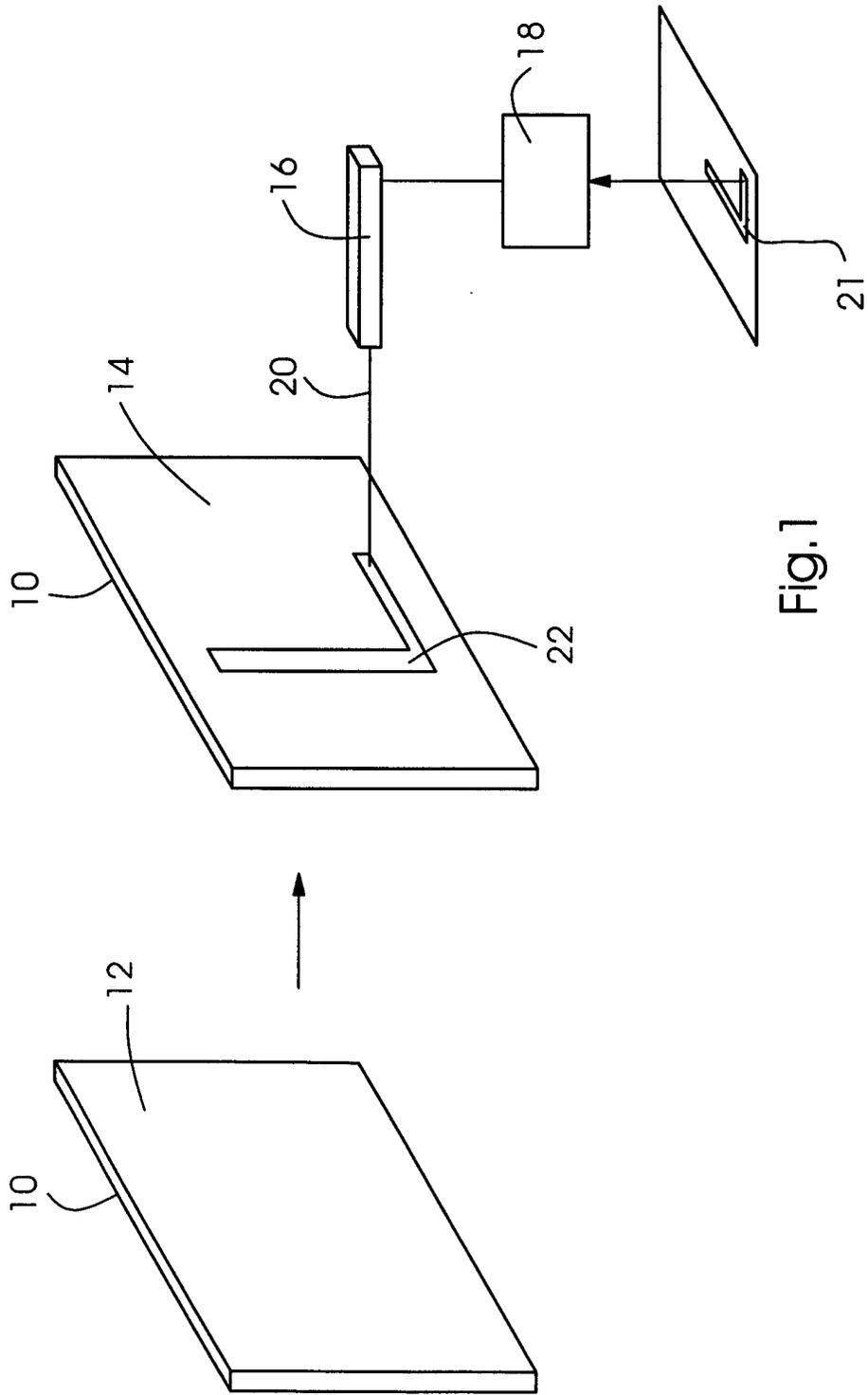


FIG.1

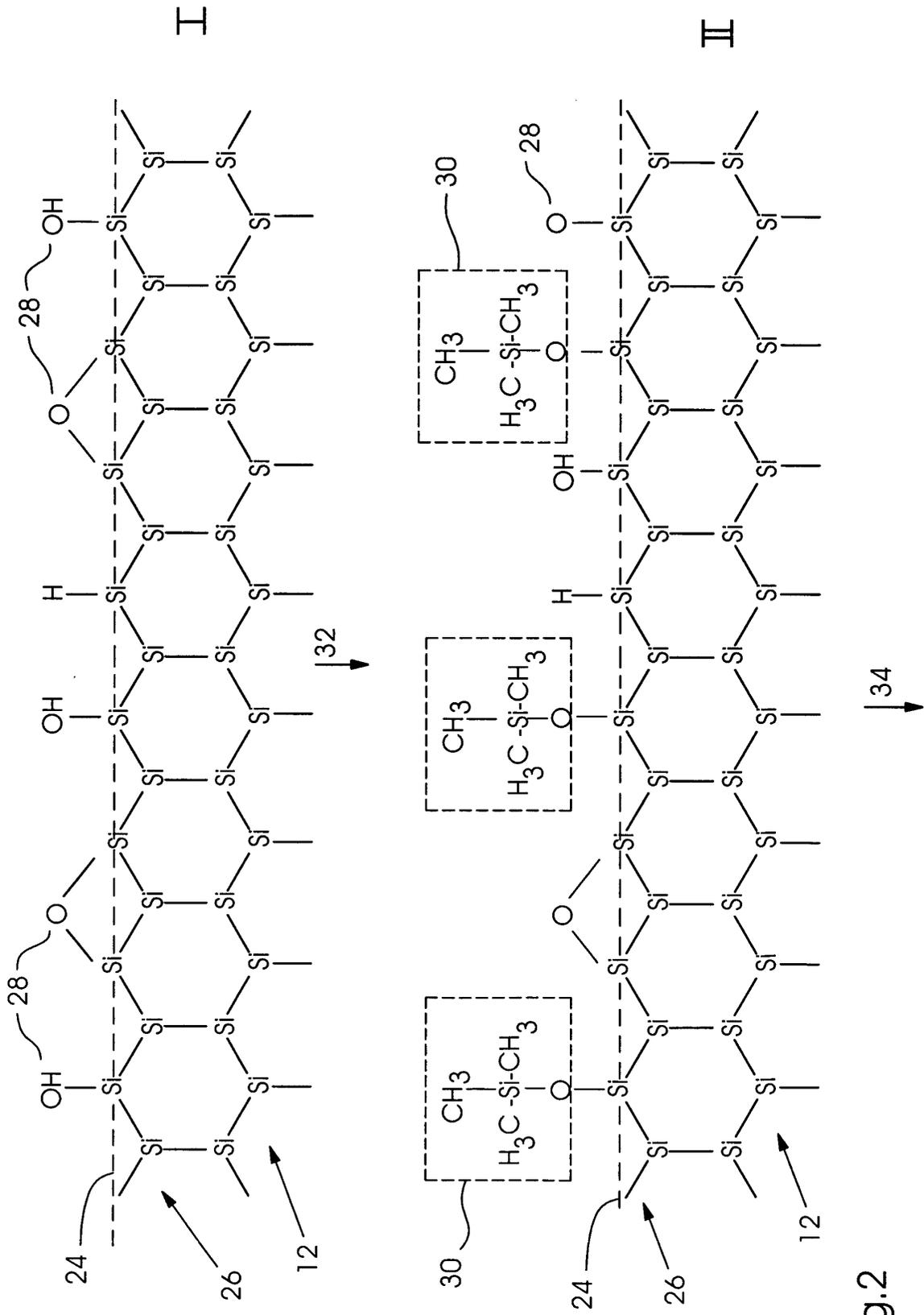


Fig.2

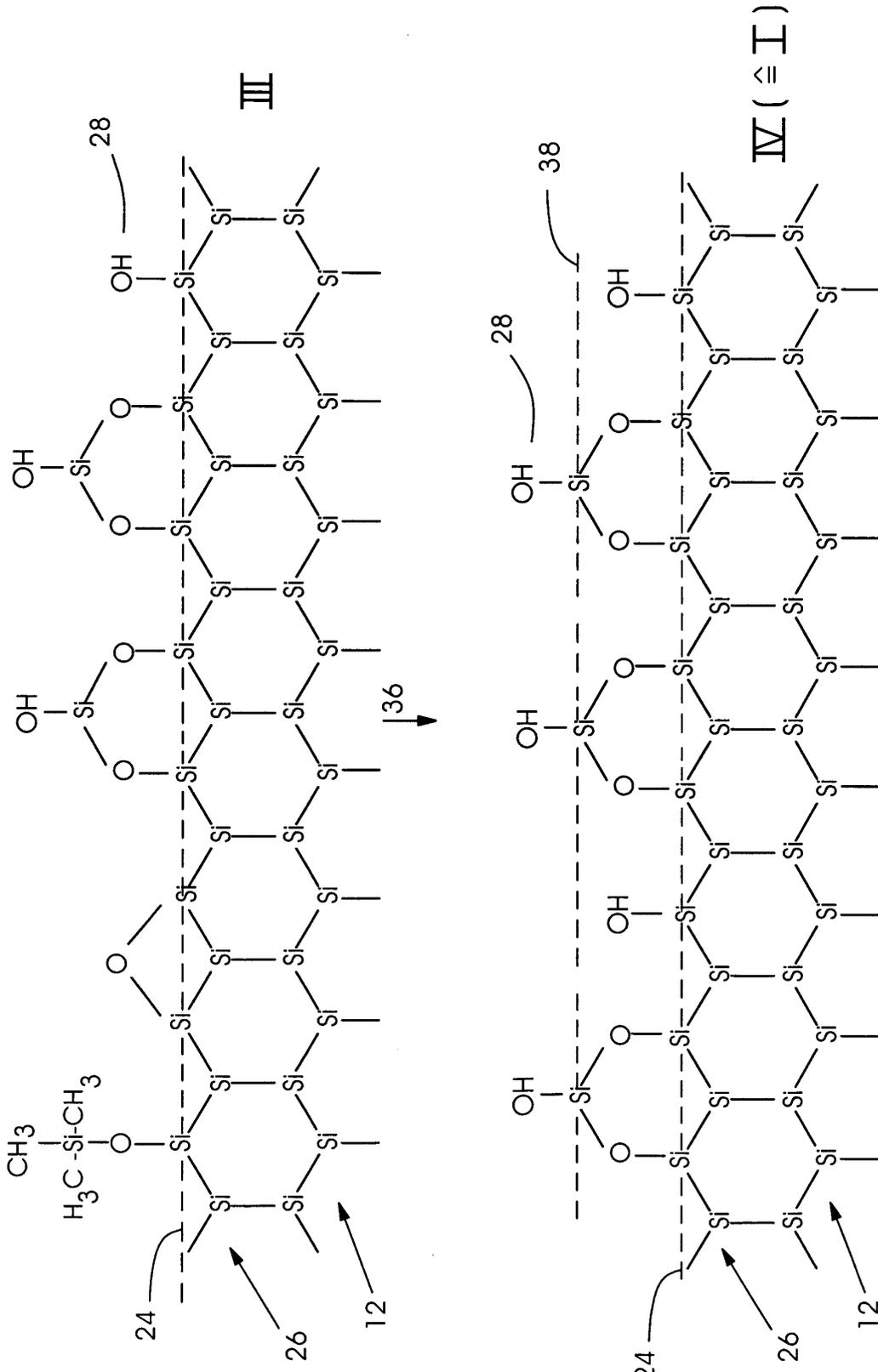


Fig.2