



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **255 358 A1**

4(51) **C 10 M 173/00**
C 10 M 129/42
C 10 M 125/04
C 10 N 40:22

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 10 M / 298 198 3	(22)	22.12.86	(44)	30.03.88
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD				
(72)	Krauß, Karl-Hermann, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Zolling, Klaus-Dieter, Dipl.-Ing.; Langguth, Helmut, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schlegel, Herbert, Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Erhöhung der Gebrauchsdauer von wäßrigen Kühlschmiermitteln				

(55) Kühlschmiermittel, Metallbearbeitung, Biozide, Mikroorganismen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Gebrauchsdauer von wäßrigen Kühlschmiermitteln für die spanende Metallbearbeitung und löst die Aufgabe, physiologisch unbedenkliche Biozide dafür einzusetzen. Die Lösung besteht darin, daß lösliche Kupferkomplexe oder deren Gemische in Konzentrationen von 1 mg/l bis 500 mg/l den wäßrigen Emulsionen zugesetzt werden. Als Kupferkomplexe kommen vor allem die Verbindungen des Kupfers mit Aminosäuren, Polycarbonsäuren u. a. zum Einsatz.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Erhöhung der Gebrauchsdauer von wässrigen Kühlschmiermitteln für die spanende Metallverarbeitung, die als Hauptbestandteile organische, als Nährboden für schädliche Mikroorganismen dienende Substanzen enthalten, durch Verwendung von Bioziden, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Biozide lösliche Kupferkomplexe oder deren Gemische in Konzentrationen von 1 mg/l bis 500 mg/l, vorzugsweise von 10 mg/l bis 100 mg/l, zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Kupferkomplexe die Verbindungen des Kupfers mit Ammoniak, Aminen, Aminosäuren, Schiffschen Basen, Polycarbonsäuren, vorzugsweise Ethylendiamintetraessigsäure oder Nitrilotriessigsäure, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Biozide den Konzentraten für die Herstellung der Schmiermittel zugesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Gebrauchsdauer von wässrigen Kühlschmiermitteln für die spanende Metallverarbeitung durch Zusatz von Bioziden. Sie eignet sich insbesondere für solche Kühlschmiermittel, die als Hauptbestandteile mineralische, tierische oder/und pflanzliche Öle und Fette oder andere organische Komponenten enthalten, die als Nährboden für schädliche Mikroorganismen dienen können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Innerhalb der wassermischbaren Hochleistungskühlschmiermittel für die spanende Metallbearbeitung spielen wäßrige Emulsionen mit organischen Komponenten eine dominierende Rolle. Hauptbestandteile der organischen Phase solcher Emulsionen sind in der Regel mineralische, pflanzliche oder tierische Öle und Fette, Fettsäuren oder Seifen oder Kombinationen mit Polyethylenglykolen bzw. Polyethylenoxidpolymerisaten als Coschmiermittel sowie Emulgatoren. Zur Verbesserung der technologischen Eigenschaften werden häufig noch organische Epoxide, Mischester, Paraffinoxidationsprodukte, Ethanol- und Triethanolamin, Amide oder Sulfamide und deren Salze zugesetzt. Spezielle Rezepturen enthalten weiterhin alkalisierende Bestandteile, Stabilisatoren, Netzmittel, Entschäumer, anitkorrosiv wirkende Zusätze, eventuell Riech- oder Duftstoffe sowie Biozide.

Viele Kühlschmieremulsionen, die organische Bestandteile enthalten, sind anfällig gegen Mikrobenbefall. Ein solcher Mikrobenbefall kann unter ungünstigen Bedingungen bereits nach wenigen Tagen zum Unbrauchbarwerden des Schmiermittels führen. Als schädlich und unerwünscht erweisen sich Bakterien, Viren, Protozoen, Algen und Pilze. Außer der Unbrauchbarmachung des Kühlschmiermittels bewirken die Mikroben Infektionsgefahr und Geruchsbelästigung für das Personal. Vorbeugende Maßnahmen, wie die Verwendung pasteurisierten Wassers bei der Herstellung der Kühlschmiermittel und die Desinfektion von Behältern und Maschinen, sind oftmals nicht ausreichend. Aus diesem Grunde wurde der Einsatz von Bioziden vorgeschlagen.

Als Biozide für Kühlschmiermittel sind vor allem folgende Verbindungen bekannt geworden: Phenole, Kresole, deren Chlorierungsprodukte, Abkömmlinge höherchlorierter Aromaten, Brom- und Nitroderivate aliphatischer und aromatischer Verbindungen, Isothiazolin, Thiodiacin-, Triazin-, Piperidin- und Morpholinderivate, Benzoesäure- und Salicylsäureester und -amide. Zum Einsatz kommen bzw. kamen auch Quecksilberverbindungen und Formaldehyd, der jedoch heute als krebserregend gilt.

Der Einsatz traditioneller Biozide ist nicht völlig risikofrei (Artikelserie in „tz für Metallbearbeitung“, 77 [1983]). Beim Bedienungspersonal können Hautreizungen, Dermatosen, Allergien und Vergiftungen hervorgerufen werden. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß die Biozide während des technologischen Prozesses der Kühlschmierung partiell abgebaut werden können. Die Zersetzungsprodukte von chlor- und schwefelhaltigen Bioziden bedeuten aber eine Korrosionsgefährdung namentlich für Buntmetalle. Außerdem können die Zersetzungsprodukte Dichtungsmaterialien und Anstriche angreifen. Es gab deshalb Bestrebungen, den Mikrobenfall von Kühlschmiermitteln biozidfrei zu bekämpfen, z. B. durch Behandlung mit Ozon, Ultraschall oder UV- bzw. Gammastrahlung. Diese Verfahren haben sich jedoch nicht bewährt, da eine mehr oder minder große Qualitätsbeeinträchtigung der Kühlschmiermittel eintritt.

Alternativlösungen zu den wassermischbaren Kühlschmiermitteln mit einem relativ hohen Anteil an organischen Bestandteilen sind die Kühlschmiermittel mit einem stark reduzierten Anteil organischer Komponenten bzw. solche, die völlig ohne organische Zusätze auskommen. Sie können in Sonderfällen der Metallbearbeitung Vorteile bringen, haben sich jedoch nicht universell durchgesetzt, da die Nutzungsdauer der Schneidwerkzeuge aus Schnellarbeitsstahl häufig geringer ist als die Verwendung organischer Kühlschmiermittel. Außerdem bereitet ihre Entsorgung infolge gestiegener Anforderungen an den Umweltschutz oftmals Probleme.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Erhöhung der Gebrauchsdauer von wäßrigen Kühlschmiermitteln für die spanende Metallbearbeitung, die als Hauptbestandteile mineralische, tierische oder/und pflanzliche Öle und Fette oder andere organische Komponenten enthalten, durch den Einsatz von Bioziden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, bei dem physiologisch unbedenkliche Biozide eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, daß dem Kühlschmiermittel lösliche Kupferverbindungen, vorwiegend Komplexverbindungen des Kupfers mit anorganischen oder organischen Komplexbildnern oder deren Gemische, in Konzentrationen von 1 mg/l bis 500 mg/l Fertigemulsion, vorwiegend von 10 mg/l bis 100 mg/l, zugesetzt werden. Bevorzugt werden der Kupfertetraminkomplexe mit Aminen, Aminosäuren, Schiffchen Basen bzw. mit Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure oder Nitrilotriessigsäure eingesetzt. Günstig ist die Zumischung der genannten Verbindungen beim Anmischen des Kühlschmiermittels.

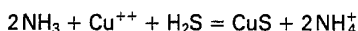
Die Kupferverbindungen zeigen selbst in den hier vorgeschlagenen geringen Konzentrationen eine sehr gute Wirkung als Biozide für die genannten Kühlschmiermittel. Sie sind physiologisch unbedenklich und bereiten keine Probleme bei der Entsorgung. Die technologischen Eigenschaften der Kühlschmiermittel werden durch den Zusatz der Kupferverbindungen in dem genannten Konzentrationsbereich nicht beeinträchtigt, mitunter sogar verbessert.

Laut Erfindung ist komplex gebundenes Kupferionen vorzuziehen, weil Kühlschmieremulsionen, in denen Kupferverbindungen als Biozide wirken sollen, im allgemeinen alkalisch eingestellt sind. Die Komplexbildung verhindert, daß Kupferionen im alkalischen Bereich ausgefällt werden. Freie Metallionen greifen in größeren Zeiträumen Kühlschmieremulsionen an und schädigen sie. Die Komplexbildung des Kupfers verhindert auch diesen Effekt.

Die biologische Effektivität der kupferhaltigen Biozide kann leicht überprüft werden, wobei aufwendige mikrobiologische Tests der Kühlschmiermittel beim Anwender in der Regel nicht erforderlich sind. Als Kriterium für fortschreitenden Mikrobenbefall kann der Abfall des pH-Wertes der Lösungen herangezogen werden. Im technologischen Prozeß findet zwangsläufig bei der hohen Materialbeanspruchung auch ein Verbrauch des Biozides statt. Eine Ergänzung desselben kann leicht nach analytischer Kontrolle der Kupferkonzentration in der Lösung erfolgen. Der Abbau an kupferhaltigem Biozid führt nicht zu schädlichen Folgeprodukten. Freie Kupferionen reichern sich innerhalb des technologischen Prozesses selbst ab:



Es sind aber auch Reaktionen mit Zersetzungsprodukten des Kühlschmiermittels möglich, z. B.:



Damit wirkt der Zusatz der Kupferverbindung beim Abbau des Kühlschmiermittels auch der Geruchsbelästigung entgegen.

Es ist auch möglich, die für die Herstellung der Kühlschmieremulsion eingesetzten Konzentrate mit den Bioziden zu versetzen, wobei die gleichen Konzentrationen wie bei den fertigen Emulsionen zum Einsatz kommen. Bei der Verwendung mit Wasser auf die fertige Emulsion ist dann ein nochmaliger Zusatz von Biozid erforderlich, um auch im Fertigprodukt die genannte Biozidkonzentration zu garantieren. Sollte das eingesetzte Biozid im Konzentrat nicht oder nur sehr schwer löslich sein, muß für eine möglichst feine Verteilung im gesamten Volumen des Konzentrats gesorgt werden.

Ausführungsbeispiel

Eine Kühlschmieremulsion wird aus einem aus 75 Ma.-%k Schmieröl, 8 Ma.-% Paraffinoxid, 4 Ma.-% höheren Fettsäuren, 4 Ma.-% Polyglykolether, 3 Ma.-% Alkylsulfamid, 5 Ma.-% NaOH und 1 Ma.-% Triethanolamin bestehenden Ansatz hergestellt, indem dieser Ansatz mit der dreissigfachen Menge Wasser versetzt wird. Beim Anmischen werden 50 mg/l Kupfertetraminacetat zugegeben. Beim Gebrauch bei der spanenden Metallbearbeitung erreicht diese Emulsion die doppelte (im Winter) bzw. die vierfache Gebrauchsdauer (im Sommer) einer analog, aber ohne Kupferverbindung zusammengesetzten Emulsion.

Einer Kühlschmieremulsion, bestehend aus 3 Ma.-% Basisöl (Mineralöl), 0,8 Ma.-% Rübölfettsäuren, 0,5 Ma.-% Paraffinoxiddationsprodukt, 0,2 Ma.-% NaOH und 95,5 Ma.-% Wasser, werden vor Gebrauch 50 mg/l

Ethylendiamintetraessigsäure-Kupfer-Komplex zugesetzt. Durch diesen Zusatz kann die Gebrauchsdauer der Emulsion auf das Dreifache erhöht werden. Wird beginnender Mikrobenbefall nach technischem Verschleiß der Emulsion und des Biozids festgestellt (Abfall des pH-Wertes um mehr als 0,5 Einheiten), kann durch Zusatz von Alkalisierungsmittel und wiederum 50 mg/l des genannten Kupferkomplexes oder auch 50 mg/l Nitrilotriessigsäure-Kupfer-Komplex oder 50 mg/l Kupfertetraminkomplex die Gebrauchsdauer auf insgesamt das Vierfache der Gebrauchsdauer der Emulsion ohne Kupferkomplezzusatz erhöht werden.