



(11) **EP 0 968 263 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.01.2007 Patentblatt 2007/01

(51) Int Cl.:
C10M 173/00 (2006.01) C10M 177/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **98905317.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP1998/000277

(22) Anmeldetag: **20.01.1998**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 1998/032818 (30.07.1998 Gazette 1998/30)

(54) **VERWENDUNG EINER KÜHLSCHMIERSTOFFEMULSION ZUR SPANABHEBENDEN METALLBEARBEITUNG**

USE OF A COOLING LUBRICANT EMULSION FOR CHIP-FORMING METALWORKING

UTILISATION D'UN REFRIGERANT LUBRIFIANT SOUS FORME D'EMULSION POUR L'USINAGE DE METAUX PAR ENLEVEMENT DES COPEAUX

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **29.01.1997 DE 19703085**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.01.2000 Patentblatt 2000/01

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **SIGG, Karl**
D-86420 Diedorf (DE)

- **RIEGER, Hartmut**
D-97944 Boxberg (DE)
- **GEKE, Jürgen**
D-40225 Düsseldorf (DE)
- **KLOSE, Wiltrud**
D-40589 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 19 525 407 US-A- 2 303 142
US-A- 2 425 174 US-A- 3 298 954
US-A- 3 429 815 US-A- 4 027 512
US-A- 4 636 323 US-A- 5 583 100

EP 0 968 263 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung einer wassergemischten Kühlschmierstoffemulsion zur spanabhebenden Bearbeitung von Metallen, welche dadurch erhältlich ist, dass man ein wassermischbares Konzentrat einer Kühlschmierstoffemulsion mit Wasser vermischt und in die erhaltene Mischung ein mit Wasser nicht mischbares Schneidöl auf nativer Basis unter starker Scherung eindispersiert.

[0002] Kühlschmierstoffe sind Zubereitungen/Gemische, die bei der Metallzerspanung und bei der Metallumformung zum Kühlen und Schmieren der Werkzeuge verwendet werden. Die wichtigsten Bearbeitungsverfahren unterscheiden sich durch die Art der Bewegungen, die das bearbeitete Teil und Werkzeug ausführen, durch die Geometrie der herzustellenden Teile und die Bearbeitungsparameter. Man unterscheidet beispielsweise Fräsen, Drehen, Bohren und Schleifen als spanabhebende Bearbeitungen sowie Walzen, Tiefziehen und Kaltfließpressen als spanlose Umformungen.

[0003] Das gemeinsame Prinzip der spanabhebenden Metallbearbeitungsverfahren ist, daß die Werkzeugschneide in das Material eingreift und dabei einen Span von der Oberfläche abhebt, so daß eine neue Oberfläche entsteht. Für die Zerteilung des Materials sind sehr hohe Drücke erforderlich. Durch die Verformung des Spans und durch die auftretende Reibung unter dem Druck entsteht Wärme, die das Werkstück, das Werkzeug und vor allem die Späne aufheizt.

[0004] Die erwünschte Wirkung des Einsatzes von Kühlschmierstoffen ist daher die Senkung der Temperatur, die ansonsten in den Spänen z. B. bis auf 1000° C steigen kann, und die bei den hergestellten Teilen Einfluß auf die Maßhaltigkeit hat. Eine weitere Hauptaufgabe der Kühlschmierstoffe ist, die Standzeit der Werkzeuge zu verbessern, die unter dem Einfluß hoher Temperatur schnell verschleiß. Durch Verwendung eines Kühlschmierstoffes wird die Rauigkeit der Oberflächen vermindert, da der Schmierstoff Verschweißungen von Werkzeug und Werkstückoberfläche verhindert und das Anhaften von Partikeln vermeidet. Darüber hinaus übernimmt der Kühlschmierstoff die Aufgabe, die gebildeten Späne abzutransportieren.

[0005] Mit der Neufassung der DIN 51385 Nr. 1 wurde eine eindeutige Benennung der Kühlschmierstoffe geschaffen, wobei von nichtwassermischbaren, wassermischbaren und von wassergemischten Kühlschmierstoffen die Rede ist. Nach DIN 51385 wird unter den Begriffen "wassergemischt" der Endzustand des fertigen Mediums (meistens Öl-in-Wasser-Emulsionen), unter "wassermischbar" jedoch der Zustand des Konzentrates verstanden.

[0006] Wassergemischte Kühlschmierstoffe werden beim Verwender hergestellt durch Mischen eines Konzentrates des wassermischbaren Kühlschmierstoffs mit Betriebswasser. In der Regel werden ca. 5 %ige wäßrige Emulsionen hergestellt. Vorteil dieses Kühlschmierstofftyps ist die gute Kühlwirkung, die auf den thermischen Eigenschaften des Wassers beruht. Durch die gute Kühlwirkung ist es möglich, sehr hohe Arbeitsgeschwindigkeiten zu erreichen und damit die Produktivität von Maschinen zu steigern. Die Schmierwirkung der wassergemischten Kühlschmierstoffe reicht für die meisten Bearbeitungsverfahren in der spanabhebenden Fertigung aus. Ein weiterer Vorteil sind die niedrigen Kosten, die durch die mögliche Mischung des Konzentrates mit Wasser erreicht werden. Nachteil von wassergemischten Kühlschmierstoffen ist, daß sie gegen Fremdeinflüsse, insbesondere gegen den Befall durch Mikroorganismen empfindlich sind und daher mehr Kontrolle und Pflege erfordern als nicht wassermischbare Kühlsschmierstoffe wie beispielsweise Schneidöle, Schleiföle und Umformöle.

[0007] Die Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der Anforderungen für wassermischbare und wassergemischte Kühlschmierstoffe:

- Kühl- und Schmierwirkung
- Rostschutz
- kein Angriff auf Nichteisen-Metalle
- toxikologische Unbedenklichkeit insbesondere Hautverträglichkeit
- keine Schaumbildung
- kein Angriff auf Lacke und Dichtungen
- Emulsionsstabilität
- keine Verklebung oder Verharzung
- gute Mischbarkeit
- angenehmer Geruch
- sauberes Aussehen
- gute Filtrierbarkeit
- problemlose Entsorgung.

[0008] Ein Überblick über die formgebenden Metallbearbeitungsprozesse und die hierfür üblicherweise verwendeten Hilfsmittel ist beispielsweise Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A15, 479-486 zu entnehmen. Das Spektrum der Anbietungsformen der in Betracht kommenden Hilfsmittel reicht dabei von Ölen über Öl-in-Wasser-Emulsionen bis hin zu wäßrigen Lösungen.

[0009] Nichtwassermischbare und wassermischbare Kühlschmierstoffe sind häufig auf Mineralöl aufgebaut. Die ver-

wendeten Mineralölqualitäten sind überwiegend Kombinationen von paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen. Neben den Mineralölen haben auch sog. synthetische Schmiermittel ("synthetische Öle") wie Polyalphaolefine, Polyalkylenglykole und glykolether, Dialkylether, Acetale, natürliche Esteröle sowie synthetische Ester und ihre Derivate Bedeutung.

[0010] Um die Anforderungen der Praxis erfüllen zu können, müssen Kühlschmierstoffe neben dem Grundöl verschiedene Komponenten enthalten. Die wichtigsten Substanzgruppen sind die Emulgatoren, Korrosionsschutzzusätze, Biozide, EP-Zusätze, polare Zusätze, Antinebelzusätze, Alterungsschutzstoffe, Festschmierzusätze und Entschäumer.

[0011] Emulgatoren (z. B. Tenside, Petroleumsulfonate, Alkaliseifen, Alkanolaminseifen) stabilisieren die feine Verteilung von Öltröpfchen in der wässrigen Arbeitsflüssigkeit, die eine Öl-in-Wasser-Emulsion darstellt. Die Emulgatoren stellen mengenmäßig eine wichtige Gruppe an Zusatzstoffen bei den wassermischbaren Kühlschmierstoffen dar.

[0012] Übliche Korrosionsschutzzusätze (z. B. Alkanolamine und ihre Salze, Sulfonate, organische Borverbindungen, Fettsäureamide, Aminodicarbonsäuren, Phosphorsäureester, Thiophosphorsäureester, Dialkyldithiophosphate, Mono- und Dialkylarylsulfonate, Benzotriazole, Polyisobutenbemsteinsäurederivate) sollen das Rosten von Metalloberflächen verhindern. Einige Korrosionsschutzzusätze haben gleichzeitig emulgierende Eigenschaften und finden deshalb auch als Emulgator ihre Anwendung. Biozide (z. B. Phenol-Derivate, Formaldehydabkömmlinge, Kathon MW) sollen das Wachstum von Bakterien und Pilzen verhindern. EP-Zusätze (z. B. geschwefelte Fette und Öle, phosphorhaltige Verbindungen, chlororganische Verbindungen) sollen Mikroverschweißungen zwischen Metalloberflächen bei hohen Drücken und Temperaturen verhindern. Polare Zusätze (z. B. natürliche Fette und Öle, synthetische Ester) erhöhen die Schmierungseigenschaften. Alterungsschutzstoffe (z. B. organische Sulfide, Zinkdithiophosphate, aromatische Amine) gewährleisten eine lange Gebrauchsdauer der Kühlschmierstoffe.

[0013] Neben der Kühlwirkung liegt die zweite wichtige Funktion der Kühlschmierstoffe in der Schmierwirkung (siehe den Artikel von W. Klose: "Kühlschmiermittel auf Metalloberflächen", Mitteilungen des Vereins Deutscher Emailfachleute, 41, Heft 11, Seiten 138-142 (1993)). Demnach beruht die Wirkung der schmierenden Komponenten auf der Bildung von Oberflächenschichten, die gegenüber dem Grundwerkstoff eine niedrigere Scherfestigkeit besitzen und damit Reibung und Verschleiß herabsetzen. Das Spektrum der Oberflächenzustände reicht dabei von adsorptiv gebundenen Schichten über Chemiesorption bis zu chemischen Reaktionsschichten, die einen festen Verbund zur Metalloberfläche erzeugen.

[0014] Die einfachste Form der Schmierstoffbelegung einer Oberfläche sind adsorptive Schmierstoffschichten. Sie werden beispielsweise durch Mineralöle ohne besondere Additive erzeugt. Die Bildung der Adsorptionsschichten kann durch Zusätze polarer Wirkstoffe wie Fettalkohole oder Fettester verstärkt werden. Dabei tritt über die rein physikalische Adsorption hinaus eine Wechselwirkung zwischen der Metalloberfläche und den Schmierstoffmolekülen ein, die zu einer partiellen chemisorptiven Bindung der Fettalkohole oder der Fettester führt.

[0015] Typische Vertreter chemisorptiver Schmierstoff-Schichtbildner sind Fettsäuren. Die hydrophile Carboxylgruppe wird durch Reaktion mit den Metallatomen chemisch an die Metalloberfläche gebunden und der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest richtet sich senkrecht zur Oberfläche aus. Die erhöhte Haftfestigkeit der chemisorptiven Schicht verbessert zwar das Druckaufnahmevermögen gegenüber rein adsorptiven Schmierstoffschichten, reicht jedoch für viele Fälle der Metallumformung zur Reib- und Verschleißminderung noch nicht aus. Hier bringen erst Beimengungen von EP- bzw. AW-Zusätzen (extreme pressure bzw. anti wear-Zusätze) eine hinreichende Verbesserung der Schmierleistung, so daß auch schwierige Umformprozesse ermöglicht werden. Hierbei handelt es sich in der Regel um Chlor-, Phosphor- oder Schwefel-haltige Wirkstoffe. Deren Wirkung beruht auf der Ausbildung von chemischen Reaktionsschichten in Form von Metallchloriden, Metallphosphaten oder Metallsulfiden. Aus Entsorgungsgründen besteht heute das Bestreben, auf Chlorhaltige EP-Zusätze nach Möglichkeit zu verzichten. Die an der Metalloberfläche gebildeten Reaktionsschichten wirken einerseits als Festschmierstoffschichten, die während des Umformvorganges ständig abgetragen und erneuert werden. Andererseits bilden Sie monomolekulare Oberflächenfilme, die weitere Schmierstoffkomponenten anlagern können.

[0016] Wassergemischte Kühlschmierstoffe stellen einen weit verbreiteten Kühlschmierstofftyp da. In der Praxis sind jedoch unterschiedliche wassergemischte Kühlschmierstoffe im Einsatz, um die unterschiedlichen Anforderungen hinsichtlich Korrosionsschutz für die verschiedenen bearbeiteten Materialien, Schmierwirkung bei hoher Arbeitsgeschwindigkeit, Standzeit und nicht zuletzt Arbeitsschutz und Umweltverhalten zu erfüllen. Hersteller von Kühlschmierstoffkonzentraten müssen daher viele unterschiedliche Typen fertigen, auf Lager halten und in Kleinchargen transportieren. Beim Anwender müssen gegebenenfalls noch benutzbare Emulsionen verworfen werden, falls wegen geänderter Materialien ein anderer Kühlschmierstofftyp erforderlich wird. Diese Vorgänge sind kostenintensiv und unter Umweltaspekten nachteilig.

[0017] Die US-A-4 027 512 betrifft eine Öl-in-Wasser-Kühlschmierstoffemulsion, welche eine freie Fettsäure in einem Lösungsmittel gelöst enthält. Diese Lösung ist dann Teil der Ölphase der Emulsion. In den Beispielen wird gezeigt, dass die Zugabe einer Fettsäure ohne ein Lösungsmittel nicht die erwünschte Wirkung erbringt.

[0018] In der DE-A-195 25 407 wird ein Verfahren zum Schmieren von Werkstücken aus Metall für Umformprozesse durch Ziehen, Tiefziehen oder Kaltfließpressen beschrieben. Hierbei bringt man auf das Werkstück eine inhomogene Mischung auf, welche ein Konzentrat einer wassermischbaren Kühlschmierstoffemulsion, ein mit Wasser nicht misch-

bares Schneidöl, ein Schmieradditiv sowie Wasser enthält. Der Begriff "inhomogene Mischung" bedeutet, dass das Schneidöl nicht in die wassermischbare Kühlschmierstoffemulsion einemulgiert wird. Im Falle eines Einemulgierens des Schneidöls ist die Schmierung unzureichend.

[0019] Demgegenüber besteht die Aufgabe der Erfindung darin, für die Verwendung zur spanabhebenden Bearbeitung von Metallen einen neuen Typ einer wassergemischten Kühlschmierstoffemulsion bereit zu stellen, die für ein verbreitetes Anwendungsspektrum einsetzbar ist. Ein derartiger neuer Kühlschmierstofftyp wird durch die Erfindung zur Verfügung gestellt, so dass es möglich ist, in eine an sich konventionelle wassergemischte Kühlschmierstoffemulsion durch Anwendung hoher Scherenergie ein nicht wassermischbares Schneidöl auf nativer Basis einzuemulgieren und hierdurch eine stabile Öl-in-Wasser-Emulsion zu erhalten. Eine derartige Kombination mit mindestens zwei unterschiedlichen Ölkomponenten kann für ein breites Anwendungsspektrum eingesetzt werden.

[0020] Die Erfindung betrifft daher die Verwendung einer wassergemischten Kühlschmierstoffemulsion, welche dadurch erhältlich ist, dass man

- a) 2 bis 15 Gewichtsteile eines wassermischbaren Konzentrats einer Kühlschmierstoffemulsion mit 98 bis 85 Gewichtsteilen Wasser vermischt, um eine 100 Gewichtsteile umfassende Mischung zu erhalten, und anschließend
- b) 1 bis 14 Gewichtsteile eines mit Wasser nicht mischbaren Schneidöls auf nativer Basis, ausgewählt aus Ölen auf Esterbasis, unter starker Scherung in die Mischung a) eindispersiert, wobei man derart schert, daß eine Öl-in-Wasser-Emulsion resultiert, bei der mehr als 95 % der Ölteilchen kleiner als 0,5 µm sind und in die das mit Wasser nicht mischbare Schneidöl derart eindispersiert ist, dass es zu mindestens 50 % in Form von Teilchen mit einer Größe im Bereich von 0,5 bis 8 µm vorliegt, zur spanabhebenden Bearbeitung von Metallen.

[0021] Vorzugsweise verwendet man hierbei weniger Gewichtsteile mit Wasser nicht mischbares Schneidöl als Gewichtsteile wassermischbares Konzentrat. Vorzugsweise verhalten sich die Anteile an Schneidöl zu den Anteilen an wassermischbarem Konzentrat wie 10 bis 80 zu 100 und insbesondere wie 20 bis 70 zu 100.

[0022] Die Erfindung beruht also hauptsächlich darauf, entgegen den üblichen Lehren der Praxis in einer an sich konventionelle Kühlschmierstoffemulsion ein an sich nicht wassermischbares Schneidöl auf nativer Basis einzudispersieren. Hierfür ist eine gegenüber dem Stand der Technik zur Herstellung wassergemischter Kühlschmierstoffemulsionen hohe Scherenenergie erforderlich. Beispielsweise kann man die erforderliche Scherung durch Rühren mit einer Zehnscheibe bewirken. Alternativ kommen Intensivmischer wie beispielsweise ein Ultraturrax (Umdrehungszahl 10.000 bis 20.000 Umdrehungen pro Minute) oder hochdrehende Rotor-Stator-Systeme in Betracht. Bei Verwendung eines Ultraturrax wird bei 20.000 Umdrehungen pro Minute für eine Zeitdauer von etwa 1 bis etwa 5 Minuten dispersiert. Eine Alternative hierzu besteht im laufenden Betrieb darin, daß man das Schneidöl im laufenden System an einer Stelle hoher Turbulenz zugibt. Das Dispersieren erfolgt dann durch die Scherkräfte während der Metallbearbeitungsprozesse.

[0023] Dabei sind die Einzelkomponenten als Kühlschmierstoffe oder als Konzentrate für Kühlschmierstoffemulsionen im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise kann man im Teilschritt a) ein Emulsionskonzentrat einsetzen, das zusammengesetzt ist aus etwa 20 bis etwa 60 Gew.-% einer Ölkomponente, vorzugsweise Esteröl, jedoch auch paraffinisches oder naphthenisches Mineralöl, das erwünschtenfalls Schmieradditive enthält, und 0 bis 25 Gew.-% Wasser. Der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus Emulgatoren, vorzugsweise auf Basis von Fettalkoholethoxylaten, aus Korrosionsinhibitoren, vorzugsweise auf Basis von Alkalicarboxylaten, Aminseifen, Ethanolaminseifen und/oder Ethanolamiden, sowie gegebenenfalls aus weiteren für diese Produktgruppe im Stand der Technik bekannten Hilfs- oder Wirkstoffen, wie sie beispielsweise in den Beispielskonzentraten genannt sind.

[0024] Anstelle des Mineralöls können synthetische Öle wie beispielsweise Polyolefine eingesetzt werden. Alternative Ölkomponenten mit erhöhter biologischer Abbaubarkeit sind Acetale oder Dialkylether.

[0025] Beispielsweise kann das im Teilschritt a) eingesetzte Konzentrat einer wassermischbaren Kühlschmierstoffemulsion zusammengesetzt sein aus (Angaben in Gew.-%):

Konzentrat 1

[0026]

57 %	Mineralöl
16,5 %	C ₁₄₋₂₀ -Fettsäuregemisch
4,4 %	Kalilauge, 45-%ig
5,5 %	Alkylsulfonamidocarbonsäure
7,0 %	Hexandiol
4,0 %	Petrolsulfenat
0,4 %	Triazolderivat

EP 0 968 263 B1

(fortgesetzt)

3,0 % Hexahydrazin
0,2 % , o-Pheüylphenol
Rest: vollentsalztes Wasser

Konzentrat 2

[0027]

35% Mineralöl
7,5% C₁₄₋₂₀-Fettsäuregemisch
11,5 % C₃₂₋₃₆-Dimerfettsäuregemisch
8,0 % C₆₋₉-Carbonsäure-Gemisch
12,5 % Kalilauge, 45 %-ig
17,0% ethoxylierte Fettalkohole (2 - 5 Ethylenoxidgruppen)
3,0 % Halbacetal
0,3 % Na-Pyrion
Rest: vollentsalztes Wasser

Konzentrat 3

[0028]

35,5 % Mineralöl
6,5 % C₁₄₋₂₀-Fettsäuregemisch
7,0 % Borsäure
3,0 % C₆₋₉-Carbonsäure-Gemisch
11,0 % Gemisch primärer und tertiärer Alkanolamine
8,5 % Fettsäureamid
8,5 % ethoxylierte Fettalkohole (2 - 5 Ethylenoxidgruppen)
1,0 % Butyldiglykol
0,2% Na-Pyrion
Rest: vollentsalztes Wasser

[0029] Als mit Wasser nicht mischbares Schneidöl werden im Teilschritt b) Öle auf Esterbasis verwendet. Beispiele hierfür sind native Triglyceride oder Modifizierungsprodukte hiervon, Wachsester und Fettsäureester von Monoalkanolen mit 4 bis 12 C-Atomen, beispielsweise Talgfettsäure-Ethylhexylester oder umgeestertes Rapsöl, sowie Fettsäureester von Polyolen, wobei als Polyolkomponente insbesondere Trimethylolpropan verwendet werden kann. Im Teilschritt b) kann man auch Gemische aus solchen Ölen einsetzen. Die Öle können zusätzliche Hilfsstoffe enthalten, wobei insbesondere EP-Additive, beispielsweise in Form geschwefelter Verbindungen, Oxidationsschutzmittel und Korrosionsinhibitoren zu nennen sind. Vorzugsweise wählt man das nicht mit Wasser mischbare Schneidöl aus oxidationsstabilisierten Fettsäureglyceriden in Form von Triestern mit drei Fettsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen pro Fettsäure und oxidationsstabilisierten Diestern mit zwei Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen pro Fettsäure.

[0030] Die erfindungsgemäß zu verwendende anwendungsfertige wassergemischte Kühlschmierstoffemulsion vom Typ Öl-in-Wasser kann direkt beim Anwender hergestellt werden. Die Emulsion könnte auch zentral hergestellt und zu den einzelnen Anwendern transportiert werden. Dies ist unwirtschaftlich und ökologisch nachteilig, da hierfür große Mengen Wasser transportiert werden müßten.

[0031] Für die Herstellung der Emulsion ist es nicht erforderlich, die Teilschritte a) und b) unmittelbar hintereinander auszuführen. Vielmehr kann ein Anwender einer konventionellen Kühlschmierstoffemulsion die vorliegende Erfindung auch dadurch ausüben, daß er in diese bereits in Betrieb genommene Emulsion nachträglich gemäß Teilschritt b) ein Schneidöl wie weiter oben beschrieben eindispersiert.

[0032] Die zu verwendenden Emulsionen führen zu besseren Reibverschleißwerten als konventionelle Emulsionen ohne Zusatz eines nicht wassermischbaren Schneidöls auf nativer Basis. Sie bewirken außerdem einen verbesserten Korrosionsschutz. In Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen wirken sie wie ein "Zweiphasenschmierstoff" mit einer fein

emulgierten O/W-Emulsion und gröber dispergiertem Schneidöl. Die Tröpfchengrößen selbst sind von den Scherbedingungen abhängig und können daher schwanken. Die Bereiche der Tröpfchengrößen überlappen sich jedoch, so daß man bei Teilchengrößenbestimmungen mit Lichtstreuverfahren, beispielsweise mit einem Sympatec Helios Vectra-Gerät, in der Regel nur ein Verteilungsmaximum erhält. Dieses liegt vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 0,5 und etwa 8 µm, insbesondere zwischen etwa 1 und etwa 4 µm. Die Teilchengröße kann auch lichtmikroskopisch oder videomikroskopisch bestimmt werden.

[0033] Die anwendungsfertige wassergemischte Kühlschmierstoffemulsion ist also dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Öl-in-Wasser-Emulsion darstellt, bei der mehr als 95 % der Ölteilchen kleiner als 0,5 µm sind und in die das mit Wasser nicht mischbare Schneidöl derart eindispersiert ist, daß es zu mindestens 50 % in Form von Teilchen mit einer Größe im Bereich von 0,5 bis 8 µm vorliegt.

Ausführungsbeispiele

[0034] Für Eignungsprüfungen wurden die vorstehend angegebenen Konzentrate 1 und 3 als wassermischbare Konzentrate gemäß Teilschritt a) eingesetzt. Dabei wurden die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Gewichtsteile Konzentrat in so viele Gewichtsteile Wasser (mit einer Wasserhärte entsprechend 20 ° Deutscher Härte) mit einem Glasstab eingerührt, daß 100 Gewichtsteile einer konventionellen Kühlschmierstoff-Emulsion entstanden. Hiermit wurden die Vergleichsversuche 1a und 1b sowie 3a und 3b durchgeführt.

[0035] Erfindungsgemäße Kühlschmierstoffemulsionen wurden erhalten, indem man in die Emulsion gemäß 1a 2 Gewichtsteile und in die Emulsion 3a ein Gewichtsteil eines nativen Schneidöls auf Esterbasis einemulgierte. Das Schneidöl bestand aus einem Gemisch von oxidationsstabilisierten Fettsäureglyceriden in Form von Triestern mit drei Fettsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen pro Fettsäure und tixidationsstabilisierten Diestern mit zwei Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen pro Fettsäure (P3-multan^R 201, Henkel KGaA, Düsseldorf). Hierzu wurde das Schneidöl der wassergemischten Emulsion zugegeben und mit einem Ultraturrax für eine Minute bei 20.000 Umdrehungen pro Minute eindispersiert.

[0036] Als Eignungsprüfung wurde eine Reibverschleißprüfung nach Reichert durchgeführt. Dieses Verfahren dient zur Ermittlung des Druckaufnahmevermögens (EP-Verhalten), sowie zur Ermittlung der Haftfestigkeit von flüssigen Schmierstoffen. Hierbei wird eine Prüfrolle mittels eines Hebelsystems an einen umlaufenden Schleifring angepaßt, der mit seinem unteren Drittel in das zu prüfende Schmiermittel eintaucht. Vor Prüfbeginn wird die in Siedegrenzbenzin gereinigte Prüfrolle in die schwenkbare Halterung eingebaut. Die Halterung wird eingeschwenkt und festgeklemmt. Der Schleifring verbleibt mehrere Prüfläufe in der Vorrichtung eingespannt, wo er ebenfalls nach jedem Prüflauf mit Siedegrenzbenzin gereinigt wird. Die Prüfrolle wird durch langsames Aufbringen des Belastungsgewichtes (1,5 kg) auf den Schleifring gebracht. Das an der Reichertwaage befindliche Zählwerk wird auf 0 gestellt. Durch Einschalten des Motors versorgt der im Schmiermittel eingetauchte, rotierende Schleifring die Berührungstelle fortlaufend mit Schmiermittel. Beim Erreichen der Zahl 100 am Zählwerk (100 Meter Reibungsstrecke) wird die Prüfrolle vom Schleifring entfernt. Die Prüfrolle wird ausgebaut und die entstandene Schliffmarke mittels einer Meßlupe ausgemessen. Die Ellipsenfläche errechnet sich zu 0,785**Länge***Breite*, oder wird mittels einer Zahlentabelle abgelesen. Es werden so viele Prüfläufe durchgeführt, bis sich die Ellipsenflächen der letzten 3 Prüfläufe nicht mehr als 10 % voneinander unterscheiden. Das Druckaufnahmevermögen ist um so größer, je kleiner die ermittelte Ellipsenfläche ist.

Ergebnisse:

[0037]

Prüfemulsion	Gewichtsteile Konzentrat	Gewichtsteile Schneidöl	Reibverschleiß
1a (Vergleich)	5	-	33 mm ²
1b (Vergleich)	7	-	30 mm ²
1c (erfindungsgemäß)	5	2	18 mm ²
3a (Vergleich)	3	-	31 mm ²
3b (Vergleich)	5	-	30 mm ²
3c (erfindungsgemäß)	3	1	15 mm ²

Patentansprüche

1. Verwendung einer wassergemischten Kühlschmierstoffemulsion, welche dadurch erhältlich ist, daß man

a) 2 bis 15 Gewichtsteile eines wassermischbaren Konzentrats einer Kühlschmierstoffemulsion mit 98 bis 85 Gewichtsteilen Wasser vermischt, um eine 100 Gewichtsteile umfassende Mischung zu erhalten, und anschließend

b) 1 bis 14 Gewichtsteile eines mit Wasser nicht mischbaren Schneidöls auf nativer Basis, ausgewählt aus Ölen auf Esterbasis, unter starker Scherung in die Mischung a) eindispersiert, wobei man derart schert, daß eine Öl-in-Wasser-Emulsion resultiert, bei der mehr als 95 % der Ölteilchen kleiner als 0,5 µm sind und in die das mit Wasser nicht mischbare Schneidöl derart eindispersiert ist, daß es zu mindestens 50 % in Form von Teilchen mit einer Größe im Bereich von 0,5 bis 8 µm vorliegt, zur spanabhebenden Bearbeitung von Metallen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Konzentrat der wassermischbaren Kühlschmierstoffemulsion im Teilschritt a) zusammengesetzt ist aus 20 - 60 Gew.-% einer Ölkomponente die erwünschtenfalls Schmieradditive enthält, und 0 bis 25 Gew.-% Wasser, wobei der Rest zu 100 Gew.-% aus Emulgatoren, vorzugsweise auf Basis von Fettalkoholethoxylaten, Korrosionsinhibitoren, vorzugsweise auf Basis von Alkalimetallcarboxylaten, Aminseifen, Ethanolaminseifen und/oder Ethanolamiden, sowie aus weiteren Hilfs- oder Wirkstoffen besteht.

3. Verwendung nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das mit Wasser nicht mischbare Schneidöl im Teilschritt b) ausgewählt ist aus nativen Triglyceriden oder deren Modifizierungsprodukten, Wachsester, Fettsäureester von Monoalkoholen mit 4 bis 12 C-Atomen oder Fettsäureester von Polyolen oder Gemischen hiervon, wobei das Öl zusätzliche Hilfsstoffe, insbesondere EP-Additive, Oxidationsschutzmittel und Korrosionsinhibitoren, enthalten kann.

4. Verwendung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das mit Wasser nicht mischbare Schneidöl ausgewählt ist aus oxidationsstabilisierten Fettsäureglyceriden in Form von Triestern mit drei Fettsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen pro Fettsäure und oxidationsstabilisierten Diestern mit zwei Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen pro Fettsäure.

5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Ölkomponente, des Konzentrats der wassermischbaren Kühlschmierstoffemulsion im Teilschritt a) ausgewählt ist aus aliphatischen oder naphthenischen Mineralölen, Esterölen, Polyolefinen, Acetalen oder Dialkylethern.

6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** man weniger Gewichtsteile mit Wasser nicht mischbares Schneidöl als Gewichtsteile wassermischbares Konzentrat einsetzt.

7. Verwendung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** sich die Anteile an Schneidöl zu den Anteilen an wassermischbarem Konzentrat wie 10 bis 80 zu 100, vorzugsweise wie 20 bis 70 zu 100 verhalten.

Claims

1. Use of a water-mixed cooling lubricant emulsion obtainable by

a) mixing 2 to 15 parts by weight of a water-miscible concentrate of a cooling lubricant emulsion with 98 to 85 parts by weight water to form a mixture comprising 100 parts by weight and then

b) dispersing 1 to 14 parts by weight of a water-immiscible cutting oil on a native basis selected from ester-based oils in mixture a) with intensive shearing, shearing being carried out so that an oil-in-water emulsion is obtained in which more than 95% of the oil particles are smaller than 0.5 µm and in which the water-immiscible cutting oil is dispersed in such a way that at least 50% is present in the form of particles between 0.5 and 8 µm in size for the machining of metals.

2. Use claimed in claim 1, **characterized in that** the concentrate of the water-miscible cooling lubricant emulsion in step a) is composed of 20 to 60% by weight of an oil component optionally containing lubricating additives and 0 to 25% by weight water, the balance to 100% by weight consisting of emulsifiers, preferably based on fatty alcohol ethoxylates, corrosion inhibitors, preferably based on alkali metal carboxylates, amine soaps, ethanolamine soaps and/or ethanolamides and of other auxiliaries or active components.

3. Use claimed in one or both of claims 1 and 2, **characterized in that** the water-immiscible cutting oil in step b) is selected from native triglycerides or modification products thereof, wax esters, fatty acid esters of monoalcohols containing 4 to 12 carbon atoms or fatty acid esters of polyols or mixtures thereof, the oil optionally containing additional auxiliaries, more particularly EP additives, anti-oxidants and corrosion inhibitors.
4. Use claimed in claim 3, **characterized in that** the water-immiscible cutting oil is selected from oxidation-stabilized fatty acid glycerides in the form of triesters with three fatty acids containing 14 to 22 carbon atoms per fatty acid and oxidation-stabilized diesters with two fatty acids containing 12 to 22 carbon atoms per fatty acid.
5. Use claimed in one or more of claims 1 to 4, **characterized in that** the oil component of the concentrate of the water-miscible cooling lubricant emulsion in step a) is selected from aliphatic or naphthenic mineral oils, ester oils, polyolefins, acetals or dialkyl ethers.
6. Use claimed in one or more of claims 1 to 5, **characterized in that** fewer parts by weight of water-immiscible cutting oil than parts by weight water-miscible concentrate are used.
7. Use claimed in claim 6, **characterized in that** the ratio of cutting oil to water-miscible concentrate is 10 to 80 parts : 100 parts and preferably 20 to 70:100 parts.

Revendications

1. Utilisation d'une émulsion aqueuse d'un lubrifiant refroidisseur, qui peut être obtenu en ce que :

- a) on mélange 2 à 15 parties en poids d'un concentré miscible à l'eau d'une émulsion d'un lubrifiant refroidisseur, avec 98 à 85 parties en poids d'eau, de façon à obtenir un mélange comprenant 100 parties en poids, et ensuite
- b) on disperse dans le mélange obtenu en a) 1 à 14 parties en poids d'une huile de coupe non miscible à l'eau d'origine naturelle, choisie parmi les huiles à base d'esters, sous cisaillement intense, en effectuant le cisaillement de telle façon, que l'on obtienne une émulsion huile-dans-l'eau, dans laquelle plus de 95 % des particules d'huile sont inférieures à 0,5 μm et dans laquelle l'huile de coupe non miscible à l'eau est dispersée de façon à ce qu'elle soit constituée, dans une proportion d'au moins 50 %, de particules ayant une taille comprise dans la gamme de 0,5 à 8 μm , pour l'usinage des métaux par enlèvement de copeaux.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le concentré de l'émulsion miscible à l'eau d'un lubrifiant refroidisseur de l'étape a) est constitué de 20 à 60 % en poids d'un composant huile qui contient, si on le souhaite, des additifs de lubrification, et de 0 à 25 % d'eau, le complément à 100 % en poids étant constitué d'émulsifiants, de préférence à base d'éthoxylates d'alcools gras, d'inhibiteurs de corrosion, de préférence à base de carboxylates de métaux alcalins, de savons à base d'amines, de savons d'éthanolamine et/ou d'éthanolamide, ainsi que d'autres adjuvants ou substances actives.

3. Utilisation selon l'une des revendications 1 et 2, ou selon les deux, **caractérisée en ce que** l'huile de coupe non miscible à l'eau de l'étape b) est choisie parmi les triglycérides naturels ou les produits issus de leur modification, les esters de cire, les esters d'acides gras de monoalcools comprenant 4 à 12 atomes de C, ou les esters d'acides gras de polyols ou de leurs mélanges, l'huile pouvant contenir des additifs supplémentaires, en particulier des additifs EP, des protecteurs d'oxydation et des inhibiteurs de corrosion.

4. Utilisation selon la revendication 3, **caractérisée en ce que** l'huile de coupe non miscible à l'eau est choisie parmi les glycérides d'acides gras stabilisés vis-à-vis de l'oxydation sous forme de triesters formés avec trois acides gras comprenant de 14 à 22 atomes de C par acide gras, et de diesters stabilisés vis-à-vis de l'oxydation formés avec deux acides gras comprenant 12 à 22 atomes de C par acide gras.

5. Utilisation selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le composant huile du concentré de l'émulsion miscible à l'eau d'un lubrifiant refroidisseur de l'étape a) est choisi parmi les huiles minérales aliphatiques ou naphéniques, les huiles à base d'esters, les polyoléfines, les acétals ou les dialkyléthers.

6. Utilisation selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** l'on met en oeuvre moins de parties en poids de l'huile de coupe non miscible à l'eau que de parties en poids de concentré miscible à l'eau.

EP 0 968 263 B1

7. Utilisation selon la revendication 6, **caractérisée en ce que** le rapport de l'huile de coupe au concentré miscible à l'eau est de 10 à 80 pour 100, de préférence de 20 à 70 pour 100.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55