(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 102 830 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
29.12.2004 Patentblatt 2004/53

(21) Anmeldenummer: **99927938.3**

(22) Anmeldetag: **10.06.1999**

(51) Int Cl.[7]: **C10M 173/00**
// (C10M173/00, 133:08, 133:16, 133:20, 133:42, 133:44, 135:36, 145:38, 145:28), C10M145:30,(C10N30/12, 40:22)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP1999/003990

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2000/006675 (10.02.2000 Gazette 2000/06)

(54) **WASSERMISCHBARES KÜHLSCHMIERSTOFF-KONZENTRAT**

WATER-MISCIBLE COOLING LUBRICANT CONCENTRATE

REFRIGERANT LUBRIFIANT CONCENTRE MISCIBLE A L'EAU

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

(30) Priorität: **28.07.1998 DE 19833894**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.05.2001 Patentblatt 2001/22

(73) Patentinhaber: **Fuchs Petrolub AG**
68169 Mannheim (DE)

(72) Erfinder:
- **THEIS, Heinz, Gerhard**
D-67368 Westheim (DE)
- **SCHWAB, Rüdiger**
D-69517 Gorxheimertal (DE)

(74) Vertreter: **KEIL & SCHAAFHAUSEN**
Patentanwälte,
Cronstettenstrasse 66
60322 Frankfurt am Main (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 249 162
EP-A- 0 332 897
DE-A- 1 811 060
DE-A- 4 229 848
DE-B- 1 231 375
US-A- 4 176 076

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).

EP 1 102 830 B1

Beschreibung

[0001] Der Gegenstand der Erfindung ist ein wassermischbares Kühlschmierstoff-Konzentrat, das sich in wassergemischtem Zustand sowohl durch hervorragende Gebrauchseigenschaften bei der spanenden oder spanlosen Metallbearbeitung als auch durch eine besonders hohe Hautverträglichkeit auszeichnet.

[0002] Kühlschmierstoffe sind gemäß den Informationen der Arbeitsgemeinschaft der Metallberufsgenossenschaften mit fast 40% an der Auslösung von berufsbedingten Hauterkrankungen im gewerblichen Bereich beteiligt (Broschüre ZH 1/467, Hautschutz in Metallbetrieben, Arbeitsgemeinschaft der Metallberufsgenossenschaften, 1996).

[0003] Kühlschmierstoffe werden bei der Metallzerspanung und bei der Metallumformung zum Kühlen und Schmieren von Werkstücken verwendet. Sie werden sowohl bei spanenden Bearbeitungsverfahren wie dem Fräsen, Drehen, Bohren und Schleifen als auch bei spanlosen Verformungen wie dem Walzen, Tiefziehen oder Kaltfließpressen verwendet. Nach der DIN 51385 unterscheidet man zwischen wassermischbaren und wassergemischten Kühlschmierstoffen. Unter dem Begriff "wassergemischt" ist der Endzustand des fertigen Mediums, meist in Form einer Öl-In-Wasser-Emulsion, und unter "wassermischbar" das Kühlschmierstoff-Konzentrat verstanden.

[0004] Wassergemischte Kühlschmierstoffe werden beim Verwender durch Mischen des Konzentrats mit Wasser hergestellt. Ihre Hauptaufgabe als Emulsion, Lösung oder auch in konzentrierter Form in der Metallbearbeitung ist das Kühlen, das Schmieren und der Abtransport des durch die Vielzahl von Fertigungsoperationen wie Drehen, Bohren, Fräsen, Schleifen usw. entstandenen Materialabtrags weg von Werkstück und Werkzeug. Daneben erfüllt der wassergemischte Kühlschmierstoff noch eine Vielzahl weiterer sekundärer Aufgaben, wie das Sauberhalten der Systeme und den Korrosionsschutz der Maschinenteile.

[0005] Die üblicherweise verwendeten wassergemischten Kühlschmierstoffe weisen je nach Einsatzkonzentration und Kühlschmierstofftyp einen pH-Wert zwischen 8,2 und 9,4 auf, der nur ausnahmsweise auch noch höher liegen kann. Nachteilig ist dabei, dass ein hoher pH-Wert die Hautverträglichkeit des Kühlschmierstoffes senkt, weil der Säureschutzmantel der Haut dadurch zerstört und bei längeren Einwirkzeiten Hautprobleme beim Bediener der Metallverarbeitungsmaschine auftreten können. Eine Absenkung des pH-Wertes von wassergemischten Kühlschmierstoffen bis zum Neutralpunkt hin hat sich bisher als unmöglich erwiesen, weil dann den hohen Anforderungen an die Rostschutzwirkung von wassergemischten Kühlschmierstoffen nicht mehr genügt werden kann. Nach der Bearbeitung in Kühlschmierstoffen ist es im allgemeinen aus wirtschaftlichen Gründen oder wegen der Verknüpfung von Fertigungsprozessen unüblich, das bearbeitete Metallteil zu trocknen oder mit einem besonderen Korrosionschutz zu versehen. Die Teile werden normalerweise nass in Kästen gelegt und dürfen dann auch im nassen Zustand nicht rosten. Zur Prüfung der Rostschutzwirkung wird bei der Entwicklung und auch bei der Kontrolle von wassergemischten Kühlschmierstoffen im allgemeinen der Test mit Gussspänen nach DIN 51360-1 und -2 verwendet. Dieser Test zeigt, dass die Gefahr der Rostbildung auf dem bearbeiteten Metallteil umso größer ist, je weiter der pH-Wert des wassergemischten Kühlschmierstoffes vom Alkalischen in Richtung auf den neutralen pH-Bereich verschoben wird.

[0006] Es stellte sich deshalb die Aufgabe, einen wassergemischten Kühlschmierstoff zur Verfügung zu stellen, dessen pH-Wert möglichst nahe am Neutralpunkt liegt und trotzdem nicht zur Rostbildung bei Metallteilen führt, die mit einer wässrigen Lösung des Kühlschmierstoffes bearbeitet worden sind.

[0007] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein wassermischbares Kühlschmierstoff-Konzentrat gemäß Anspruch 1.

[0008] Ein derartiges Kühlschmierstoff-Konzentrat enthält als natürliche oder synthetische Mineralöle paraffinische oder naphthenische Kohlenwasserstoffe, die auch im Mengenverhältnis 1:3 bis 5:1 miteinander gemischt sein können, Weißöle, Ester, Polyisobutene, Polyvinylpyrrolidone oder Polyalkylenglykole. Diese auch als Grundöle bezeichneten Verbindungen sind im allgemeinen in einer Menge von 5 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 50 Gewichtsprozent im Kühlschmierstoff-Konzentrat enthalten.

[0009] Unter den Additiven, die in das Grundöl eingearbeitet werden müssen, stellen die Emulgatoren bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Kühlschmierstoff-Konzentrats die wichtigste Gruppe dar. Vor allem anionische Emulgatoren wie Alkalisalze von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren, Alkalisalze von Sulfonaten und Sulfonsäuren sowie Salze von Phosphorsäureestern haben eine ganz besondere Bedeutung. Daneben werden aber auch nichtionische Emulgatoren, vor allem Fettalkoholethoxylate, Fettalkoholpropoxylate, Zuckerester, Neopentylglycolester, Pentaerythritester, 2-Ethylhexylester und Trimethylolpropanester zur Herstellung des erfindungsgemäßen wassermischbaren Kühlschmierstoff-Konzentrats mit Erfolg eingesetzt.

[0010] Ganz besondere Bedeutung hat die Auswahl geeigneter Korrosionsschutzmittel. Besonders bewährt haben sich neutrale Umsetzungsprodukte von Borsäure mit primären oder tertiären Alkanolaminen sowie ethoxylierte oder propoxylierte Säuren oder Fettsäurealkanolamide. Durch den Einsatz von Borsäureverbindungen lässt sich zudem die Kühlschmierstoffbiostase und die Pufferkapazität anheben. Dadurch werden im praktischen Einsatz höhere Standzeiten des Kühlschmierstoffes erreicht und damit dessen Wirtschaftlichkeit verbessert. Die deutlich erhöhte biozide Wirksamkeit von Borsäureverbindungen, die vor allem im niedrigen pH-Bereich beobachtet wird und durch eine Blockade der Enzyme des Phosphatstoffwechsels der Mikroorganismen zu erklären ist, erlaubt es außerdem, die Menge anderer zuzusetzender Hemmstoffe gegen das Wachstum von Mikroorganismen zu reduzieren. Überraschenderweise wird

der Korrosionsschutz von Borverbindungen erheblich gesteigert, wenn sie zusammen mit polyalkoxylierten Fettsäureamiden und/oder Imiden, vor allem mit neutralen ethoxylierten und/oder propyxylierten Fettsäureamiden auf Basis pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs und/oder gezielt eingestellten Fettsäuremischungen und/oder Alkylbernsteinsäureimiden oder mit anderen, auch in konventionellen Kühlschmierstoff-Formulierung enthaltenen Korrosionsschutzadditiven, zum Beispiel Phosphorsäureestern, Triazolen oder Thiadiazolen verwendet werden, wobei das Korrosionsschutzmittel in einer Menge von 5 bis 25 Gewichtsprozent zugesetzt werden soll. Ein mit den genannten Korrosionsschutzadditiven ausgerüsteter wassergemischter Kühlschmierstoff zeigt selbst bei einem pH-Wert zwischen 7,0 und 7,5 in wässriger Lösung einen nach DIN 51360-1 und -2 gleichwertigen Korrosionsschutz wie die bisher im Einsatz befindlichen Kühlschmierstoffe. Setzt man borsäurefreie Formulierungen ein, die aus ethoxylierten und/oder propoxylierten Fettsäurealkanolamiden bestehen, reicht eine Konzentration von 2 bis 25 Gewichtsprozent aus, um einen Korrosionsschutz zu erreichen, der den höchsten, bisher an Kühlschmierstoffe gestellten Anforderungen genügt. Werden als Korrosionsschutzmittel Fettsäuren, insbesondere Ethercarbonsäuren, eingesetzt, dann ist ein Ethoxylierungsgrad von 2 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Ethercarbonsäure besonders vorteilhaft. Derartige ethoxylierte Ethercarbonsäuren werden als Antikorrosionsmittel in einer Konzentration von 2 bis 15 Gewichtsprozent eingesetzt.

[0011] Weiterhin hat sich gezeigt, dass durch den niedrigen pH-Wert und die dadurch bedingte gezielte Auswahl der Basisemulgatoren und Korrosionschutzadditive ansonsten nicht mit ausreichender Stabilität versehene biozide Verbindungen auch bei langen Lagerzeiten und erhöhter Temperatur eine Wirkstoffstabilität von deutlich größer 95% behalten. Zu diesen Verbindungen gehören vor allem 3-Jod-2-propinyl-butylcarbamat, Methylisothiazolinon und andere Isothiazolinonderivate.

[0012] Basierend auf der Problematik, dass insbesondere sekundäre Alkanolamine und ihre Derivate während des praktischen Einsatzes mit nitrosierenden Substanzen wie Nitrit, das durch bakterielle Aktivität aus dem Nitrat des Ansatzwassers gebildet wird, zu cancerogenen Nitrosaminen reagieren und deren Bildung abhängig vom pH-Wert insbesondere im saurem Bereich stattfindet, ist dem pH-Bereich von 7,0 bis 7,5 besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Wie Untersuchungen zeigen, kann die Nitrosaminbildung durch die Verwendung von Inhibitoren unterbunden werden. Als derartige Inhibitoren wirken unter anderem freie primäre Amine, die in dem erfindungsgemäßen Kühlschmierstoff infolge eines Dissoziationsgleichgewichtes in geringen Mengen aus Fettsäurealkanolamiden entstehen, oder zum Beispiel Ascorbinsäure. Eine Nitrosaminbildung wird dadurch unterbunden. Gegen ein erhöhtes Risiko der Nitrosaminbildung der erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffformulierungen sprechen auch Untersuchungsresultate, dass insbesondere Amide in einem pH-Bereich von 6-8 keine stabilen Nitrosamine bilden können.

[0013] Die in dem erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffkonzentrat enthaltenen Wirkstoffe können nur dann ihre optimale Wirkung entfalten, wenn sie homogen verteilt sind und das Kühlschmierstoffkonzentrat sich nicht in mehrere Phasen trennt. Deshalb müssen dem Konzentrat Lösungsvermittler zugesetzt werden. Neben Wasser sind hierfür Glykole wie Ethylenglykol und vor allem Butyltriglykol, außerdem auch geradkettige und verzweigte Fettalkohole mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen geeignet, wenn sie in Mengen von 5 bis 50 Gewichtsprozent zugesetzt werden.

[0014] Im Allgemeinen ist der wassergemischte Kühlschmierstoff ein guter Nährboden für Mikroorganismen. Eine verstärkte Kontamination mit Bakterien, Pilzen und Hefen führt zu chemischen Veränderungen der Emulsionsbestandteile und beeinflusst die Brauchbarkeit des wassergemischten Kühlschmierstoffes. Sind gesundheitsschädliche Mikroorganismen eingebracht, zum Beispiel coliforme Bakterien, so kann dies auch gravierende Auswirkungen auf die Gesundheit der Mitarbeiter haben. Aus diesem Grund ist eine Ausrüstung des Kühlschmierstoff-Konzentrates mit entsprechenden biozid oder fungizid wirkenden verbindungen meist unerlässlich.

[0015] Hier hat es sich nun gezeigt, dass bei den erfindungsgemäßen Formulierungen ansonsten im Kühlschmierstoff-Konzentrat unübliche Komponenten wie Isothiazolinone oder 3-Jod-2-propinyl-carbamat ein interessantes und wirtschaftliches Wirkungsspektrum aufweisen, wie es vorher nicht bekannt war. Als weitere besonders geeignete Konservierungsstoffe sind unter Beachtung des pH-Wertes von < 7,6 vor allem Guanidinderivate, Imidazolderivate und aromatische Carbonsäuren wie die Salicyl- oder Benzoesäure und deren Derivate zu nennen. Durch den Einsatz in den erfindungsgemäßen Formulierungen mit einem pH-Wert von 7 bis 7,5 hat es sich überraschenderweise gezeigt, dass Methylolharnstoffderivate wie Dimethylolurea und/oder Tri- und Tetramethylolacetylendiurea entgegen bisheriger Erfahrung auch in höheren Konzentrationen nicht zu unwirksamen Polyharnstoffderivaten durchpolymerisieren und dann somit nicht mehr als biozider Wirkstoff zur Verfügung stehen bzw. Probleme durch Ausfällreaktionen und Inhomogenitäten verursachen. Die Konservierungsstoffe werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent dem Kühlschmierstoff-Konzentrat zugesetzt.

[0016] Die erfindungsgemäßen wassermischbaren und wassergemischten Kühlschmierstoffe können weitere funktionelle Zusatzstoffe enthalten, zum Beispiel Castoroilethoxylate, Petrolsulfonate bis zu einer Total Base Number von kleiner /gleich 400, Festschmierstoffe, Toluyltriazole, Entschäumer und/oder Antinebelzusätze. Zur Anwendung bei der Metallbearbeitung enthalten die aus dem wassermischbaren Kühlschmierstoffkonzentrat hergestellten wässrigen Lösungen oder Emulsionen diese Additive im allgemeinen in Mengen von 1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise in Mengen von 2 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das wassermischbare Kühlschmierstoff-Konzentrat.

[0017] Die Messung des transepidermalen Wasserverlustes (TEWL, transepidermal water loss) hat sich heute als

praxisnahes Prüfkriterium zur Abschätzung des Einflusses eines Kühlschmierstoffes auf die Schädigung der Barrierefunktion der Haut etabliert. Gemessen wird dabei, wieviel Wasser pro Zeiteinheit und Fläche von innen nach außen durch die Haut diffundiert. Hohe TEWL-Werte weisen auf einen hohen Wasserverlust und somit eine Schädigung der Barrierefunktion, niedrige TEWL-Werte auf eine intakte Barrierefunktion hin. Als Referenzmedium wird Wasser und das sehr aggressive Natriumdodecylsulfat (SDS) eingesetzt. Der Kühlschmierstoff wird üblicherweise in seiner Einsatzkonzentration, meist 5 Gewichtsprozent oder 10 Gewichtsprozent, geprüft. Berücksichtigt man, dass der Kühlschmierstoff auf der Haut auch aufkonzentrieren kann und dann deutlich die Einsatz-/Prüfkonzentration überschreitet, sind höhere Prüfkonzentrationen naheliegend, werden aber nicht durchgeführt, da kritische Werte zu erwarten sind.

[0018] Durch Prüfung erfindungsgemäßer Formulierungen mit einem pH Wert von 7 bis 7,5 wurde nun mittels TEWL-Messung der Nachweis erbracht, dass der Kühlschmierstoff in einer Prüfkonzentration von 100 Gewichtsprozent als nicht irritierend eingestuft werden kann.

[0019] Das erfindungsgemäße wassermischbare Kühlschmierstoff-Konzentrat wurde gemäß den nachfolgenden Rezepturbeispielen hergestellt.

Beispiel 1

Semisynthetisches, borhaltiges Kühlschmierstoff-Konzentrat

[0020]

Paraffinischer Kohlenwasserstoff	30%
Borsäurealkanolaminester/amid-Gemisch	20%
Talloelfettsäure	5%
C16 / C18 Fettsäurealkanolamid	11%
Oleylethercarbonsäure (Ethoxylierungsgrad 9)	3%
Trimethylolpropan-Trioleat	16%
C_{16}-Guebertalkohol	5%
Methylisothiazolinon	0,5%
3-Jod-2-propinylbutylcarbamat (IPBC)	0,5%
Wasser	9%

Beispiel 2

Semisynthetischer, borhaltiger Kühlschmierstoff

[0021]

Paraffinisches Solventraffinat	24%
Borsäure-Triethanolamin-Reaktionsprodukt	25%
Fettsäuremonoethanolamid (Ethoxylierungsgrad 4)	12%
Alkylbernsteinsäureimid	4,5%
Castoroilethoxylat (Ethoxylierungsgrad 5)	3%
Synthetisches Natriumpetrolsulfonat	5%
Ethylen-Propylenglykol	4,3%
Polypropylenglykolmonobutylether	2%
Ethylhexyloleat	16%
Hexitidin	3,5%
3-Jod-2-propinylbutylcarbamat (IPBC)	0,5%

Beispiele 3a und 3b

Semisynthetisches, borfreies Kühlschmierstoff-Konzentrat

[0022]

3a) Medizinisches Weißoel oder	42,5%
3b) Trimethylolpropanadipat	42,5%
KOH-verseiftes Rüboel	25%
C16 / C18 Fettsäurealkanolamid (Ethoxylierungsgrad 4)	12%
Alkylbernsteinsäureimid	3,5%
Polypropylenglycolmonobutylether	5%
Synthetisches Natriumpetrolsulfonat (Petronate® CR)	4%
Cocosalkylguanidiniumderivat (Dodigen®)	1%
n-Octylisothiazolinon	0,6%
Methylolharnstoffderivat	2,5%
Wasser	3,9%

Beispiel 4

Synthetisches, mineralölfreies Kühlschmierstoff-Konzentrat

[0023]

Triethanolaminsalz einer cyclischen Tricarbonsäure (Irgacor® L 190)	50%
Rüboelfettsäurealkanolamid (Ethoxylierungsgrad 4)	2,5%
Phosphorsäureteilester, neutralisiert mit einem primären Alkanolamin	7%
C_{10} Monocarbonsäure (Neodecansäure)	3%
n-Octylisothiazolinon	0,3%
Polymeres kationisches Mikrobiozid	0,15%
Wasser	37,05%

Typkennwerte der erfindungsgemäßen Rezepturbeispiele als 5%ige Emulsion/Lösung

[0024]

Rezepturbeispiel	1	2	3a	3b	4
Aussehen	grobdispers/milchig klare Lösung				
pH-Wert	7,4	7,5	7,4	7,4	7,5
Korrosionsschutz nach DIN 51 360-2					
Rostnote 0 bei %	4,5	4	4	4	3,5

Patentansprüche

1. Wassermischbares Kühlschmierstoff-Konzentrat, das natürliche oder synthetische Mineralöle, Emulgatoren, Korrosionsschutzadditive, Lösungsvermittler, Konservierungsstoffe, Metallinhibitoren und andere übliche Additive enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** es nach Verdünnung zu einer 2 bis 25 gewichtsprozentigen wässrigen Lösung einen pH-Wert zwischen 7,0 und 7,5 aufweist und zusätzlich als Konservierungsstoff und Korrosionssschutzadditiv eine Mischung enthaltend

a) wenigstens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ethoxylierten Fettsäuren, propoxylierten Fettsäuren, ethoxylierten Fettsäurealkanolamiden, propoxylierten Fettsäurealkanolamiden und Umsetzungsprodukten von Borsäure und einem primären oder tertiären Alkanolamin
sowie

b) wenigstens eine weitere Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäureimiden, Phosphorsäureestem, Thiadiazolen, Isothiazolinonen, Imidazolen, Guanidinen, aromatischen Carbonsäuren, 3-Jod-2-propinyl-carbamat und Methylolharnstoffderivaten

enthält.

2. Kühtschmierstoff-Konzentrat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Konservierungsstoff und Korrosionssschutzadditiv eine Mischung enthaltend

a_1) wenigstens ein Umsetzungsprodukt von Borsäure und einem primären oder tertiären Alkanolamin und

a_2) wenigstens eine ethoxylierte oder propoxylierte Fettsäure oder wenigstens ein ethoxyliertes oder propoxyliertes Fettsäurealkanolamid
sowie

b) wenigstens eine weitere Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäureimiden, Phosphorsäureestem, Thiadiazolen, Isothiazolinonen, Imidazolen, Guanidinen, aromatischen Carbonsäuren, 3-Jod-2-propinyl-carbamat und Methylolhamstoffderivaten

enthält.

3. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konservierungsstoff- und Korrosionsschutzadditiv-Mischung neben wenigstens einer Komponente aus der Gruppe a)

b_1) wenigstens eine weitere Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäureimiden, Phosphorsäureestem, Thiadiazolen, Isothiazolinonen, Imidazolen, Guanidinen, aromatischen Carbonsäuren und 3-Jod-2-propinyl-carbamat
sowie

b_2) wenigstens ein Methylolhamstoffderivat

enthält.

4. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach Anspruch 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konservierungsstoff- und Korrosionsschutzadditiv-Mischung frei an Umsetzungsprodukten von Borsäure und einem primären oder tertiären Alkanolamin ist.

5. Kühtschmierstoff-Konzentrat nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an Korrosionsschutzadditiven 5 bis 25 Gew.-% und die Konzentration an Konservierungsstoffen 0,1 bis 5 Gew.-% betragen.

6. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei die Konzentration an Korrosionsschutzadditiven 2 bis 25 Gew.-% und die Konzentration an Konservierungsstoffen 0,1 bis 5 Gew.-% betragen.

7. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 2 bis 15 Gew.-% einer ethoxylierten oder propoxylierten Fettsäuren enthält.

8. Kühischmierstoff-Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als natürliche oder synthetische Mineralöle paraffinische oder naphthenische Kohlenwasserstoffe, Ester, Polyisobutene, Polyvinylpyrrolidone oder Polyalkylenglykole in einer Menge von 5 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 50 Gewichtsprozent enthält.

9. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen oder mehrere anionische oder nicht-ionische oberflächenaktive Verbindungen als Emulgatoren und gegebenenfalls als

Coemulgator zusätzlich eine oder mehrere Mono- oder Dicarbonsäuren mit 16 bis 54 Kohlenstoffatomen oder deren Alkalisalze in einer Menge von 2 bis 20 Gewichtsprozent enthält.

10. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Lösungsvermittler Wasser, Ethylenglykol, Butyltriglykol, geradkettige oder verzweigte Fettalkohole mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen in Mengen von 5 bis 50 Gewichtsprozent enthält.

11. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als weitere Additive Alkylbemsteinsäureimide, Castoroilethoxyiate, Petrolsulfonate, Festschmierstoffe, Toluyltriazole, Entschäumer und/oder Antinebelzusätze enthält.

12. Kühlschmierstoffzusammensetzung, die natürliche oder synthetische Mineralöle, Wasser, Emulgatoren, Korrosionsschutzadditive, Lösungsvermittler, Konservierungsstoffe, Metallinhibitoren und andere übliche Additive enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung einen Wassergehalt zwischen 98 und 75 Gew.-% und einen pH-Wert zwischen 7,0 und 7,5 aufweist sowie zusätzlich als Konservierungsstoff und Korrosionssschutzadditiv eine Mischung enthaltend

a) wenigstens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ethoxylierten Fettsäuren, propoxylierten Fettsäuren, ethoxylierten Fettsäurealkanolamiden, propoxylierten Fettsäurealkanolamiden und Umsetzungsprodukten von Borsäure und einem primären oder tertiären Alkanolamin
sowie

b) wenigstens eine weitere Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäureimiden, Phosphorsäureestem, Thiadiazolen, Isothiazolinonen, Imidazolen, Guanidinen, aromatischen Carbonsäuren, 3-Jod-2-propinyl-carbamat und Methylolhamstoffderivaten

enthält.

13. Verwendung des wassergemischten Kühlschmierstoff-Konzentrates nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung einer Kühlschmierstofflösung, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kühlschmierstoff-Konzentrat mit Wasser zu einer 2 bis 25 gewichtsprozentigen wässrigen Lösung verdünnt und der pH-Wert der Lösung auf 7,0 bis 7,5 eingestellt wird.

14. Verwendung des Kühlschmierstoffzusammensetzung von Anspruch 12 in Form einer wässrigen Lösung oder als Emulsion für die spanende und spanlose Metallbearbeitung.

Claims

1. Water-miscible cooling lubricant concentrate, which contains natural or synthetic mineral oils, emulsifiers, anti-corrosive agents, solubility promoters, preservatives, metal inhibitors and other standard additives, **characterized in that** it has a pH value between 7.0 and 7.5 after dilution to an aqueous solution containing between 2 and 25 percent by weight and further contains as a preservative and an anti-corrosive agent a mixture containing

a) at least one substance selected from the group consisting of ethoxylated fatty acids, propoxylated fatty acids, ethoxylated fatty acid alkanolamides, propoxylated fatty acid alkanolamides and reaction products of boric acid and a primary or tertiary alkanolamine
as well as

b) at least one substance selected from the group consisting of carboxylic acid imides, phosphoric acid esters, thiadiazoles, isothiazolinones, imidazoles, guanidines, aromatic carboxylic acids, 3-iod-2-propinyl-carbamate and methylol urea derivatives.

2. Cooling lubricant concentrate according to claim 1, **characterized in that** it contains as a preservative and an anti-corrosive agent a mixture containing

a_1) at least one reaction product of boric acid and a primary or tertiary alkanolamine and

a_2) at least one ethoxylated or propoxylated fatty acid or at least one ethoxylated or propoxylated fatty acid alkanolamide
as well as

b) at least one further substance selected from the group consisting of carboxylic acid imides, phosphoric acid esters, thiadiazoles, isothiazolinones, imidazoles, guanidines, aromatic carboxylic acids, 3-iod-2-propinyl-carbamate and methylol urea derivatives.

3. Cooling lubricant concentrate according to claim 1 or 2, **characterized in that** the preservative and anti-corrosive agent mixture contains beside at least one component of group a)

b_1) at least one further substance selected from the group consisting of carboxylic acid imides, phosphoric acid esters, thiadiazoles, isothiazolinones, imidazoles, guanidines, aromatic carboxylic acids and 3-iod-2-propinyl-carbamate
as well as

b_2) at least one methylol urea derivative.

4. Cooling lubricant concentrate according to claim 1 or 3, **characterized in that** the preservative and anti-corrosive agent mixture is free of a reaction product of boric acid and a primary or tertiary alkanolamine.

5. Cooling lubricant concentrate according to claim 2, **characterized in that** the concentration of anti-corrosive agents is 5 to 25 % by weight and the concentration of preservatives is 0,1 to 5 % by weight.

6. Cooling lubricant concentrate according to claim 4, **characterized in that** the concentration of anti-corrosive agents is 2 to 25 % by weight and the concentration of preservatives is 0,1 to 5 % by weight.

7. Cooling lubricant concentrate according to any of claims 1 to 6, **characterized in that** it contains 2 to 15 % by weight of a ethoxylated or propoxylated fatty acid.

8. Cooling lubricant concentrate according to any of claims 1 to 7, **characterized in that** it contains as natural or synthetic mineral oils paraffinic or naphthenic hydrocarbons, esters, polyisobutenes, polyvinyl pyrrolidones or polyalkylene glycols in a proportion of 5 to 80 % by weight, preferably in a proportion of 5 to 50 % by weight.

9. Cooling lubricant concentrate according to any of claims 1 to 8, **characterized in that** it contains one or more anionic or non-ionic surface-reactive substances as emulsifiers and, if necessary, as a co-emulsifying agent further one or more mono- or dicarboxylic acids with 16 to 54 carbon atoms or an alkali salt thereof in a proportion of 2 to 20 % by weight.

10. Cooling lubricant concentrate according to any of claims 1 to 9, **characterized in that** it contains as solubility promoter water, ethylene glycol, butyltriglycol, straight-chain or branched fatty alcohols with 16 to 24 carbon atoms in a proportion of 5 to 50 % by weight.

11. Cooling lubricant concentrate according to any of claims 1 to 10, **characterized in that** it contains as further additives alkyl succinimides, castor oil ethoxylates, petroleum sulfonates, solid lubricants, toluyl triazoles, antifoaming agents and/or antifogging additives.

12. Cooling lubricant composition, which contains natural or synthetic mineral oils, water, emulsifiers, anti-corrosive agents, solubility promoters, preservatives, metal inhibitors and other standard additives, **characterized in that** the composition has a water content between 98 and 75 % by weight and a pH value between 7.0 and 7.5 as well as it further contains as a preservative and an anti-corrosive agent a mixture comprising

a) at least one substance selected from the group consisting of ethoxylated fatty acids, propoxylated fatty acids, ethoxylated fatty acid alkanolamides, propoxylated fatty acid alkanolamides and reaction products of boric acid and a primary or tertiary alkanolamine
as well as

b) at least one substance selected from the group consisting of carboxylic acid imides, phosphoric acid esters,

thiadiazoles, isothiazolinones, imidazoles, guanidines, aromatic carboxylic acids, 3-iod-2-propinyl-carbamate and methylol urea derivatives.

13. Use of the water-miscible cooling lubricant concentrate according to any of claims 1 to 11 for the production of a cooling lubricant solution, **characterized in that** the cooling lubricant concentrate is diluted with water to an aqueous solution containing between 2 and 25 percent by weight and adjusted to a pH value between 7.0 and 7.5.

14. Use of the cooling lubricant composition according to claim 12 in form of an aqueous solution or an emulsion for the cutting or non-cutting metalworking.

Revendications

1. Réfrigérant lubrifiant concentré miscible dans l'eau, contenant des huiles minérales naturelles ou synthétiques, des agents émulsifiants, des additifs de protection contre la corrosion, des agents de solubilisation, des conservateurs, des inhibiteurs métalliques et d'autres additifs courants, **caractérisé en ce qu**'il présente, après dilution donnant une solution de 2 à 25 % en poids, un pH compris entre 7,0 et 7,5 et qu'il contient en outre comme conservateur et additif de protection contre la corrosion un mélange comprenant

a) au moins un composé choisi parmi le groupe composé d'acides gras ethoxylés, d'acides gras propoxylés, d'alcanolamides d'acides gras éthoxylés, d'alcanolamides d'acides gras propoxylés et des produits de réaction de l'acide borique avec un alcanolamine primaire ou tertiaire,
ainsi qu'
b) au moins un autre composé choisi dans le groupe composé d'imides d'acides carboxyliques, d'esters de l'acide phosphorique, de thiadizoles, d'isothiazolinones, d'imidazoles, de guanidines, d'acides carboxyliques aromatiques, de l'iodo-3 propinyl-2 carbamate et de dérivés du méthylol d'urée.

2. Réfrigérant lubrifiant concentré selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu**'il contient comme conservateur et comme additif de protection contre la corrosion un mélange comprenant

a1) au mois un produit de réaction de l'acide borique avec une alcanolamine primaire ou tertiaire et
a2) au moins un acide gras éthoxylé ou propoxylé ou au moins un alcanolamide d'acide gras éthoxylé ou propoxylé
ainsi qu'
b) au moins un autre composé choisi dans le groupe se composant d'imides d'acides carboxyliques, d'esters de l'acide phosphorique, de thiadiazoles, d'isothiazolinones, d'imidazoles, de guanidines, d'acides carboxyliques aromatiques, de l'iodo-3 propinyl-2 carbamate et de dérivés du méthylol d'urée.

3. Réfrigérant lubrifiant concentré selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le mélange de conservateur et d'additif de protection contre la corrosion comprend en plus d'au moins un composé du groupe a),

b1) au moins un composé supplémentaire choisi dans le groupe composé d'imides d'acides carboxyliques, d'esters de l'acide phosphorique, de thiadiazoles, d'isothiadiazoles, d'imidazoles, de guanidines, d'acides carboxyliques aromatiques et de l'iodo-3 propinyl-2 carbamate
ainsi qu'
b2) au moins un dérivé du méthylol d'urée

4. Réfrigérant lubrifiant concentré selon la revendication 1 ou 3, **caractérisé en ce que** le mélange de conservateur et d'additif de protection contre la corrosion est exempt de produits de la réaction du l'acide borique et d'un alcanolamides primaire ou tertiaire.

5. Réfrigérant lubrifiant concentré selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** la concentration en additifs de protection contre la corrosion est comprise entre 5 et 25 % en poids et celle en conservateurs est comprise entre 0,1 et 5 % en poids.

6. Réfrigérant lubrifiant concentré selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la concentration en additifs de protection contre la corrosion est comprise entre 2 et 25 % en poids et celle des conservateurs est comprise entre 0,1 et 5 % en poids.

7. Réfrigérant lubrifiant concentré selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu**'il contient entre 2 et 15 % en poids d'un acide gras éthoxylé ou propoxylé.

8. Réfrigérant lubrifiant concentré selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'**il contient comme huile minérale naturelle ou synthétique des hydrocarbures paraffiniques ou naphténiques, des esters, des polyisobutènes, des polyvinylpyrrolidones ou des polyalkylèneglycols en une quantité comprise entre 5 et 80 % en poids, de préférence en une quantité comprise ente 5 et 50 % en poids.

9. Réfrigérant lubrifiant concentré selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu**'il comprend comme agents d'émulsion un ou plusieurs composés anioniques ou non anioniques tensioactifs et le cas échéant comme co-agent d'émulsion en outre un ou plusieurs mono ou diacides carboxyliques avec de 16 à 54 atomes de carbone ou leurs sels alcalins en une quantité comprise entre 2 et 20 % en poids.

10. Réfrigérant lubrifiant concentré selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'**il contient comme agents de solubilisation de l'eau, de l'éthylèneglycol, du butyltriglycol, des alcool gras à chaîne droite ou à chaîne ramifiée avec de 16 à 24 atomes de carbone dans un quantité comprise entre 5 et 50 % en poids.

11. Réfrigérant lubrifiant concentré selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu**'il contient comme autres additifs des alkylsuccinimides, des éthoxylates d'huile de castor, du sulfonate de pétrole, des lubrifiants solides, des toluyltriazoles, des agents antimousse et / ou des agents antibrouillards.

12. Composition de réfrigérant lubrifiant, contenant des huiles minérales naturelles ou synthétiques, de l'eau, des agents émulsifiants, des additifs de protection contre la corrosion, des agents de solubilisation, des conservateurs, des inhibiteurs métalliques et d'autres additifs courants, **caractérisée en ce que** la composition a une teneur en eau comprise entre 98 % et 75 % en poids et présente un pH compris entre 7,0 et 7,5 et comprend en plus comme conservateur et comme additif de protection contre la corrosion un mélange comprenant

    a) au moins un composé choisi dans le groupe composé d'acides gras ethoxylés, d'acides gras propoxylés, d'alcanolamides d'acides gras éthoxylés, d'alcanolamides d'acides gras propoxylés et des produits de la réaction de l'acide borique avec un alcanolamine primaire ou tertiaire,
    ainsi qu'
    b) au moins un autre composé choisi dans le groupe composé d'imides d'acides carboxyliques, d'esters de l'acide phosphorique, de thiadizoles, d'isothiazolinones, d'imidazoles, de guanidines, d'acides carboxyliques aromatiques, de l'iodo-3 propinyl-2 carbamate et de dérivés du méthylol d'urée.

13. Utilisation du réfrigérant lubrifiant concentré selon l'une des revendications 1 à 11 dilué dans l'eau pour la fabrication d'une solution de réfrigérant lubrifiant, **caractérisée en ce que** le réfrigérant lubrifiant concentré es dilué avec l'eau pour obtenir une solution aqueuse de 2 à 25 % en poids et le pH de la solution est ajusté entre 7,0 et 7,5.

14. Utilisation de la composition de réfrigérant lubrifiant selon la revendication 12 sous la forme d'une solution aqueuse ou d'une émulsion pour le traitement de métaux avec enlèvement de copeaux et sans enlèvement de copeaux.