

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 108 073 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

22.01.2003 Patentblatt 2003/04

(51) Int Cl.7: **C23G 1/14**, C10M 173/00

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP99/05373

(21) Anmeldenummer: **99940060.9**

(22) Anmeldetag: **27.07.1999**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/008236 (17.02.2000 Gazette 2000/07)

(54) **MITTEL UND VERFAHREN FÜR DIE METALLBEARBEITUNG UND FÜR METALLREINIGUNG ODER KORROSIONSSCHUTZ**

AGENT AND METHOD FOR MACHINING METAL AND FOR CLEANING METAL OR ANTICORROSION TREATMENT

AGENTS ET PROCEDES POUR L'USINAGE ET LE NETTOYAGE DES METAUX OU LEUR TRAITEMENT ANTICORROSION

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

(30) Priorität: **05.08.1998 DE 19835328**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

20.06.2001 Patentblatt 2001/25

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

(72) Erfinder:

- **GEKE, Jürgen**
D-40225 Düsseldorf (DE)
- **ÖLSCHER, Hans-Peter**
D-42781 Haan (DE)
- **JOHANSSON, Anders**
S-44191 Alingsås (SE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 376 367	EP-A- 0 652 281
DE-A- 4 323 909	DE-A- 19 621 843
DE-A- 19 703 083	US-A- 2 516 838
US-A- 5 286 300	

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 1 108 073 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Metallbearbeitung und betrifft die Schritte: spanabhebende Metallbearbeitung und anschließende Reinigung und/oder Korrosionsschutzbehandlung. Dabei werden unter "spanabhebender Metallbearbeitung" Bearbeitungsvorgänge verstanden, bei denen die Form eines Metallstücks dadurch verändert wird, daß mit einem Bearbeitungswerkzeug Material von dem zu bearbeitenden Werkstück entfernt wird. Beispiele derartiger spanabhebender Metallbearbeitungsprozesse sind Bohren, Drehen, Fräsen und Schleifen. Für solche Bearbeitungsvorgänge ist es erforderlich, Werkzeug und Werkstück mit einem flüssigen Kühlschmierstoff zu umspülen. Dieser hat die Aufgaben: Schmieren des Werkzeugs, um Verschweißungen und Überhitzungen zu vermeiden, Abfuhr der entstehenden Wärme und Abtransport der gebildeten Späne oder sonstiger Metallpartikel. Dabei muß der Kühlschmierstoff so beschaffen sein, daß er eine Korrosion des Werkstücks verhindert.

[0002] In der Technik sind als Kühlschmierstoffe Öle, Öl-in-Wasser-Emulsionen oder wassergelöste Kühlschmierstoffe, die nur aus einer wäßrigen Lösung bestehen, bekannt. In der vorliegenden Erfindung geht es um Öl-in-Wasser-Emulsionen und deren wassermischbare Konzentrate, also Kühlschmierstoffe, die eine Ölkomponente enthalten.

[0003] In der Bearbeitungskette eines metallischen Werkstücks wird dieses nach einer spanabhebenden Bearbeitung üblicherweise gereinigt und/oder gegen Korrosion geschützt. Durch die Reinigung sollen insbesondere Reste des Kühlschmierstoffs, aber auch sonstiger Schmutz sowie noch anhaftende Metallpartikel entfernt werden. Dabei spielt bisher für den ausgewählten Reiniger die Beschaffenheit des vor dem Reinigungsschritt zur Metallbearbeitung eingesetzten Kühlschmierstoffs nur insofern eine Rolle, als der Reiniger diesen entfernen können muß. Der gesamte Kühlschmierstoff stellt für den Reiniger eine "Schmutzbelastung" dar, die den Reiniger mit der Zeit unbrauchbar macht. Je nach Belastung mit Kühlschmierstoff muß der Reiniger entweder mit neuen reinigungsaktiven Komponenten aufgestockt, durch Badpflege-Maßnahmen regeneriert oder verworfen und neu angesetzt werden. Dies führt zu einem hohen Verbrauch an Reinigerwirkstoffen, die nach Ende der Gebrauchsdauer des Reinigers jeweils entsorgt werden müssen. Dies bringt eine Umweltbelastung mit sich und ist außerdem wegen des erforderlichen Stoffeinsatzes ökonomisch nachteilig.

[0004] Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, eine Mittel- und Verfahrenskombination zur spanabhebenden Metallbearbeitung unter Verwendung eines wassergemischten Kühlschmierstoffs und anschließender Reinigung und/oder Korrosionsschutz der bearbeiteten Metallteile mit einem wäßrigen Reinigungs-/Korrosionsschutzmittel zur Verfügung zu stellen, bei dem die Inhaltsstoffe des Kühlschmierstoffs und des wäßrigen Reinigungs-/Korrosionsschutzmittels so aufeinander abgestimmt sind, daß Inhaltsstoffe des Kühlschmierstoffs das Reinigungs-/Korrosionsschutzmittel ergänzen oder zumindest nicht negativ beeinflussen. Gemäß diesem Konzept stellt der Kühlschmierstoff für das Reinigungs-/Korrosionsschutzmittel keine "Schmutzbelastung" dar, sondern ergänzt es vielmehr. Dies ermöglicht für das Reinigungs-/Korrosionsschutzmittel selbst einen geringeren Einsatz an Wirkstoffen. Die Standzeit des Reinigungs-/Korrosionsschutzmittels wird auch ohne Badpflege-Maßnahmen verlängert. Verringerter Stoffeinsatz und geringerer Entsorgungsaufwand entlasten die Umwelt und verbilligen das Gesamtverfahren.

[0005] In einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung eine Mittelkombination gemäß Anspruch 1 bzw. 4.

[0006] Das erfindungsgemäß einzusetzende Emulgatorsystem ist aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-197 03 083 bekannt. Gegenüber herkömmlichen Emulgatorsystemen hat es den Vorteil, daß es in weichem bis mittelhartem Wasser, also in Wasser mit weniger als 12° und insbesondere mit weniger als 8° dH nur wenig zur Schaumbildung neigt.

[0007] An die Zusammensetzung des Emulgatorsystems und die molekulare Struktur der verwendeten Emulgatoren sind also enge Anforderungen zu stellen. Zum einen müssen gemäß a) Fettalkoholethoxylate/Propoxylate vorhanden sein, die sowohl 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten als auch 4 bis 8 Propylenoxideinheiten tragen. Diese hydrophileren Komponenten sind zu kombinieren mit den hydrophoberen Komponenten b) unalkoxylierte Fettalkohole mit 12 bis 24 C-Atomen, deren Destillationsrückstand oder deren Alkoxylierungsprodukte mit bis zu im Mittel höchstens 3 Propylenoxideinheiten. Weiterhin ist das angegebene ungefähre Gewichtsverhältnis zu beachten. Destillationsrückstand von Fettalkoholen mit 12 bis 24 C-Atomen ist von der Henkel KGaA, Düsseldorf, unter der Bezeichnung Perni[®] RU erhältlich.

[0008] Als Ölkomponente im ersten Mittel können unpolare oder polare Öle petrochemischen oder nativen Ursprungs eingesetzt werden. Weiterhin sind synthetische Ölkomponenten geeignet. Beispiele einsetzbarer Ölkomponenten sind paraffinisches oder naphthenisches Mineralöl, Dialkylether mit 12 bis 20 C-Atomen und Esteröle. Die Esteröle können pflanzlichen oder tierischen Ursprungs sein und als Ester von Glycerin mit 3 Fettsäuren vorliegen (sogenannte Fettsäuretriglyceride). Ein Beispiel eines derartigen Esteröls ist Rüböl. Solche Esteröle können auch synthetisch dadurch erhalten werden, daß man Glycerin mit ausgewählten Fettsäuren verestert oder daß man natürliche Fette und Öle mit anderen Fettsäuren umestert.

[0009] Die Korrosionsinhibitoren, die erfindungsgemäß sowohl im wäßrigen Kühlschmierstoff als auch in dem wäßrigen Reinigungs-/Korrosionsschutzmittel sowie jeweils in deren Konzentraten eingesetzt werden, sind vorzugsweise ausgewählt aus Alkanolaminen und/oder aus verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäuren mit 6 bis 10 C-Atomen und/oder aus aromatischen Carbonsäuren mit 7 bis

10 C-Atomen, wobei die Carbonsäuren teilweise oder vollständig als Salze vorliegen. Wenn hierbei von Alkanolaminen und von Salzen von Carbonsäuren die Rede ist, so kann dies zum einen bedeuten, daß die Alkanolaminsalze der Carbonsäuren direkt eingesetzt werden. Hiermit äquivalent ist eine Mischung von Alkanolaminen und Carbonsäuren, die miteinander unter Salzbildung reagieren. Weiterhin können die Alkanolamine als solche, die Carbonsäuren als Alkalimetallsalze, vorzugsweise als Kaliumsalze eingesetzt werden. Äquivalent mit Alkalimetallsalzen von Carbonsäuren sind Mischungen aus Carbonsäuren und Alkalimetallhydroxiden. Je nach pH-Wert in dem gebrauchsfertigen wassergemischten Kühlschmierstoff oder in dem wäßrigen Reinigungs-/Korrosionsschutzmittel werden die Alkanolamine und/oder die Carbonsäuren als Gleichgewichtsmischung aus den Neutralkomponenten und den Kationen im Falle der Alkanolamine bzw. der Anionen im Falle der Carbonsäuren vorliegen.

[0010] Dabei können das erste Mittel (der Kühlschmierstoff oder sein Konzentrat) und das zweite Mittel (das Reinigungs-/Korrosionsschutzmittel oder dessen Konzentrat) die gleichen Korrosionsinhibitoren enthalten. Dies ist jedoch nicht erforderlich. Es muß lediglich dafür gesorgt werden, daß sowohl das erste Mittel als auch das zweite Mittel jeweils einen oder mehrere der vorstehend genannten Korrosionsinhibitoren enthalten. Vorzuziehen ist es jedoch, daß das erste Mittel einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren enthält, die auch im zweiten Mittel vorhanden sind. Liegen die beiden Mittel in anwendungsfertiger Form im laufenden Betrieb vor, stellt sich durch Überschleppen von Kühlschmierstoffresten in das Reinigungs-/Korrosionsschutzmittel in letzterem mit der Zeit automatisch eine Kombination von Korrosionsinhibitoren ein, die auch im ersten Mittel vorhanden ist.

[0011] Für den Einsatz bei der spanabhebenden Metallbearbeitung kann das erste Mittel, der wassergemischte Kühlschmierstoff, im Prinzip vor Ort dadurch zusammengemischt werden, daß man die einzelnen Komponenten in den erwünschten Konzentrationen in Wasser auflöst bzw. emulgiert. Technisch üblich ist es jedoch, wassermischbare Kühlschmierstoffe in Form eines Konzentrats in den Handel zu bringen, das die einzelnen Wirkstoffe im richtigen Mengenverhältnis, jedoch in konzentrierter Form enthält. Für die Anwendung muß dieses Konzentrat vor Ort mit Wasser auf die Anwendungskonzentration verdünnt werden.

[0012] Auch das wäßrige Reinigungs-/Korrosionsschutzmittel kann man prinzipiell so zubereiten, daß man die einzelnen Wirkstoffe vor Ort in Wasser in den erforderlichen Konzentrationen auflöst bzw. suspendiert. Wie bei dem Kühlschmierstoff geht man jedoch auch hier vorzugsweise so vor, daß man Konzentrate des Reinigungs-/Korrosionsschutzmittels in den Handel bringt, die man vor Ort mit Wasser im erforderlichen Verhältnis verdünnt.

[0013] Demgemäß kann in der erfindungsgemäßen Mittelkombination sowohl das erste Mittel als auch das zweite Mittel als wassermischbares Konzentrat vorliegen. enthält.

[0014] Das erste Mittel 10 bis 40 Gew.-% der Ölkomponenten, 10 bis 40 Gew.-% des Emulgatorsystems und 20 bis 40 Gew.-% Korrosionsinhibitoren. Das zweite Mittel enthält 10 bis 40 Gew.-% Emulgatorsystem und 20 bis 40 Gew.-% Korrosionsinhibitoren. Beide Mittel können ggf. zusätzlich Wasser und/oder weitere Wirk- und Hilfsstoffe enthalten, wobei die Mengenverhältnisse selbstverständlich so zu wählen sind, daß die Summe der Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

[0015] Beispielsweise kann das erste Mittel als weitere Wirk- und Hilfsstoffe enthalten: Schmieradditive allgemein und insbesondere sogenannte "Extreme Pressure"-Additive (EP-Additive), weitere Korrosionsinhibitoren wie beispielsweise Borsäure oder Alkylphosphonsäuren sowie zusätzliche Alkanolamine und Lösevermittler wie beispielsweise Glycole, Glycerin oder Natriumcumolsulfonat. Für die Verwendung zur Bearbeitung von Buntmetallen können zusätzlich spezielle Buntmetall-Korrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Benzotriazol, Tolyltriazol, Thiazole oder Salze des Pyridinthiol-N-Oxids. Weiterhin können Biozide zugesetzt werden, die die Standzeit der aus dem Konzentrat durch Vermischen mit Wasser hergestellten anwendungsfertigen Kühlschmierstoffemulsion verlängern. Bei Bedarf können solche Biozide jedoch der anwendungsfertigen wassergemischten Kühlschmierstoffemulsion direkt zugesetzt werden.

[0016] Das erste Mittel kann ausschließlich aus der Ölkomponente, dem Emulgatorsystem und den Korrosionsinhibitoren bestehen. Herstellungsbedingt enthält es jedoch in der Regel geringe Anteile Wasser, beispielsweise im Bereich von etwa 2 bis etwa 10 Gew.-%. Diese gelangen entweder über die verwendeten Rohstoffe in das Mittel, beispielsweise wenn man als Korrosionsinhibitoren Carbonsäuren einsetzt, die man mit wäßriger Kalilauge neutralisiert. Zusätzlich können fakultativ die vorstehend genannten weiteren Wirk- und Hilfsstoffe anwesend sein. Das zweite Mittel enthält als Konzentrat zwangsläufig mindestens 20 Gew.-% Wasser und/oder weitere Wirk- und Hilfsstoffe. Im einfachsten Falle enthält es außer dem Emulgatorsystem und den Korrosionsinhibitoren noch 20 bis 70 Gew.-% Wasser und keine weiteren Wirk- und Hilfsstoffe.

[0017] Das zweite Mittel kann sowohl in Form seines Konzentrats als auch seiner anwendungsfertigen wasserverdünnten Zubereitungsform zusätzlich Buildersubstanzen, Biozide und/oder Komplexbildner enthalten. Beispiele von Buildersubstanzen sind Alkalimetallorthophosphate, -polyphosphate, -silikate, -borate, -carbonate, -polyacrylate und -gluconate. Diese Buildersubstanzen haben teilweise komplexierende Eigenschaften und wirken dadurch wasserenthärtend. Anstelle hiervon oder zusätzlich hierzu können stärkere Komplexbildner wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure oder 2-Phosphonobutan-1,2,4-Tricarbonsäure eingesetzt werden. Weiterhin kommen Ethylen-diamintetraacetate oder Nitrilotriacetate in Betracht.

[0018] Weiterhin betrifft die Erfindung die Mittelkombination in anwendungsfertiger Form, wobei der Kühlschmierstoff (das erste Mittel) und das wäßrige Reinigungs-/Korrosionsschutzmittel (das zweite Mittel) als wasserverdünnte Emulsion, Suspension oder Lösung vorliegen. Die Anwendungsform des ersten Mittels ist stets eine Öl-in-Wasser-Emulsion. Diese anwendungsfertigen wäßrigen Zubereitungen des ersten und des zweiten Mittels sind dadurch erhältlich, daß man die Konzentrate des ersten und des zweiten Mittels jeweils in einem Gewichtsverhältnis zwischen etwa 0,5 : etwa 99,5 bis etwa 10 : etwa 90 mit Wasser vermischt.

[0019] Hierbei führt das erfindungsgemäß einzusetzende Emulgatorsystem zu dem technischen Vorteil, daß die anwendungsfertigen wäßrigen Zubereitungen des ersten und des zweiten Mittels auch in weichem Wasser wenig zur Schaumbildung neigen. Zum Verdünnen der Konzentrate auf die Anwendungskonzentration kann daher nicht nur hartes Wasser, sondern auch mittelhartes Wasser (weniger als 12° dH) oder sogar weiches Wasser (weniger als 8° dH) verwendet werden. Selbst Wasser mit einer Härte von weniger als 4° dH kann verwendet werden, teilweise sogar vollentsalztes Wasser, ohne daß bei der Anwendung der Mittel Schaumprobleme auftreten. Die erfindungsgemäße Mittelkombination kann daher auch im Spritzverfahren im Temperaturbereich zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt der anwendungsfertigen Zubereitungen eingesetzt werden. Eine Mindesttemperatur für Spritzanwendungen muß im Gegensatz zu herkömmlichen Neutralreinigern nicht eingehalten werden. Selbstverständlich ist die erfindungsgemäße Mittelkombination auch in hartem Wasser ohne Nachteile einsetzbar.

[0020] Vorzugsweise wird das zweite Mittel als Reinigerlösung als sogenannter Neutralreiniger formuliert. Der übliche pH-Wert dieser sogenannten Neutralreiniger liegt in der anwendungsfertigen Form im Bereich von etwa 6,5 bis etwa 9.

[0021] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur spanabhebenden Metallbearbeitung unter Verwendung eines wassergemischten Kühlschmierstoffs und anschließender Reinigung und/oder Korrosionsschutzbehandlung, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kühlschmierstoff eine Öl-in-Wasser-Emulsion einsetzt, die

i) ein Emulgatorsystem bestehend aus

- a) Ethoxylaten/Propoxylaten von Fettalkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkohol mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten und 4 bis 8 Propylenoxideinheiten und
- b) Fettalkoholen und/oder Fettalkoholpropoxylaten mit 12 bis 24 C-Atomen im Alkohol und 0 bis 3 Propylenoxideinheiten und/oder Destillationsrückstand dieser Fettalkohole

im Gewichtsverhältnis $a : b = 1 : 0,2$ bis $0,2 : 1$.

und

ii) Korrosionsinhibitoren

enthält,

und daß man zur Reinigung und/oder Korrosionsschutzbehandlung eine wäßrige Lösung und/oder Suspension einsetzt, die das gleiche Emulgatorsystem wie der Kühlschmierstoff enthält.

[0022] Für Einzelheiten zur Zusammensetzung des als Kühlschmierstoff einzusetzenden Mittels und des Mittels, das man für die Reinigung und/oder Korrosionsschutzbehandlung verwendet, gilt hierbei das vorstehend ausgeführte.

[0023] Im dem erfindungsgemäßen Verfahren setzt man als Kühlschmierstoff vorzugsweise eine Öl-in-Wasser-Emulsion ein, die dadurch erhältlich ist, daß man ein Konzentrat des ersten Mittels wie im Anspruch 1, dessen mögliche Zusammensetzung vorstehend näher erläutert ist, im Gewichtsverhältnis zwischen etwa 0,5 : etwa 99,5 bis etwa 10 : etwa 90 mit Wasser vermischt.

[0024] Zur Reinigung und/oder Korrosionsschutzbehandlung setzt man vorzugsweise eine wäßrige Lösung oder Suspension ein, die dadurch erhältlich ist, daß man ein Konzentrat des zweiten Mittels, wie im Anspruch 1 und in der vorstehenden Beschreibung näher erläutert, im Gewichtsverhältnis zwischen etwa 0,5 : etwa 99,5 bis etwa 10 : etwa 90 mit Wasser vermischt. Wie vorstehend erläutert, kann hierfür jeweils auch mittelhartes oder sogar weiches Wasser verwendet werden, ohne daß bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens Schaumprobleme auftreten.

[0025] Bei der Verwendung als Reinigungslösung setzt man das zweite Mittel in der anwendungsfertigen, wasserverdünnten Form so ein, daß die Temperatur im Bereich von etwa 15 bis etwa 80 °C liegt. Dabei kann die Reinigung in einer Tauchanlage oder in einer Spritzanlage erfolgen. Da die Spritzreinigung besonders effektiv ist, wählt man vorzugsweise dieses Verfahren. Hierbei zeigt sich der Vorteil der einzusetzenden Emulgatorkombination, daß im gesamten Temperaturbereich auch bei Verwendung von weichem Wasser keine Schaumprobleme auftreten.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren hat weiterhin den Vorteil, daß Reste von Kühlschmierstoff, die über die bearbeiteten Werkstücke in das Reinigungs-/Korrosionsschutzmittel eingetragen werden, allenfalls hinsichtlich der Ölkomponenten eine Belastung des Reinigungs-/Korrosionsschutzmittels darstellen. Da das Emulgatorsystem sowohl im Kühlschmierstoff als auch im Reinigungs-/Korrosionsschutzmittel das gleiche ist und der Kühlschmierstoff zumindest Korrosionsinhibitoren enthält, die mit denjenigen im Reinigungs-/Korrosionsschutzmittel verträglich sind, oder

EP 1 108 073 B1

vorzugsweise Korrosionsinhibitoren enthält, die auch im Reinigungs-/Korrosionsschutzmittel vorliegen, führt eine Überschleppung von Kühlschmierstoff nicht zu einer Verunreinigung des Reinigungs-/Korrosionsschutzmittels, sondern ergänzt dieses vielmehr. Hierdurch wird zum einen die Standzeit dieses Mittels verlängert und zum anderen ist es seltener erforderlich, diese Wirkstoffe nachzudosieren. Damit führt die erfindungsgemäße Verfahrensfolge zu einem deutlich verringerten Stoffeinsatz und zu geringeren Entsorgungsaufwendungen. Der technische Zweck der spanabhebenden Metallbearbeitung mit anschließender Reinigung und/oder Korrosionsschutzbehandlung wird also mit einem im Vergleich zum Stand der Technik geringeren Stoffeinsatz und mit einer geringeren Umweltbelastung bei der Entsorgung der eingesetzten Mittel erreicht. Zusätzlich vermeidet man Schaumprobleme bei Stoffverschleppungen aus der Metallbearbeitungs- in die Reinigungszone.

Ausführungsbeispiele

[0027] Die nachstehenden Tabellen enthalten Beispiele für Konzentrate für das erste und zweite Mittel der erfindungsgemäßen Mittelkombination. In dem anschließend beschriebenen Korrosionsschutztest wird gezeigt, daß ein Überschleppen von Kühlschmierstoff in das Reinigungs-/Korrosionsschutzmittel dessen Korrosionsschutzwirkung nicht verschlechtert, sondern eher verbessert.

Tabelle 1:

Beispiel 1 für ein Konzentrat einer Kühlschmierstoffemulsion (erstes Mittel), Konzentrationsangaben in Gew.-%		
	Naphthenisches Weißöl	30,0
	3,5,5-Trimethylhexansäure (=Isononansäure)	17,5
	Caprylsäure	7,5
	C12/C14-Fettalkohol x 3 Mol Ethylenoxid und 6 Mol Propylenoxid	8,0
	Oleyl/Cetylalkohol x 2 Mol Propylenoxid	8,0
	Fettalkohol-Destillationsrückstand	10,6
	Monoethanolamin	7,9
	Kaliumhydroxid	4,725
	Wasser	5,775

Tabelle 2:

Beispiel 2 für ein Konzentrat einer Kühlschmierstoffemulsion (erstes Mittel), Konzentrationsangaben in Gew.-%		
	Paraffinisches Mineralöl	16,6
	Rüböl	7,3
	3,5,5-Trimethylhexansäure (=Isononansäure)	9,6
	Caprylsäure	9,6
	C12/C14-Fettalkohol x 3 Mol Ethylenoxid und 6 Mol Propylenoxid	8,5
	Oleyl/Cetylalkohol x 2 Mol Propylenoxid	8,5
	Fettalkohol-Destillationsrückstand	16,0
	Triethanolamin	5,2
	Kaliumhydroxid	7,425
	Octanphosphonsäure	0,45
	Benzotriazol, 1H,2,3-	0,2
	Pyridinthiol-N-oxid-Na	0,08
	Benzylhemiformal	2,9
	Wasser	7,645

Tabelle 3:

Beispiel für ein Konzentrat einer Reinigerlösung (zweites Mittel), Konzentrationsangaben in Gew.-%	
Brauchwasser	30,0
Isononansäure	17,5
Caprylsäure	7,5
Oleyl/Cetylalkohol x 2 Mol Propylenoxid	8,0
C12/C14-Fettalkohol x 3 Mol Ethylenoxid und 6 Mol Propylenoxid	8,0
Fettalkohol-Destillationsrückstand	10,6
Monoethanolamin	7,9
Kalilauge 45%-ig	10,5

[0028] Aus dem Konzentrat des zweiten Mittels gemäß Tabelle 3 wurden anwendungsfertige Reinigungs-/Korrosionsschutzlösungen hergestellt und hiermit ein Korrosionsschutztest nach DIN 51360/2 durchgeführt. Hierfür werden Gußeisenspäne auf einem Rundfilter mit der Lösung benetzt und 2 Stunden lang in einer Glasschale bei Raumtemperatur gehalten. Anschließend werden die Korrosionsabzeichen auf dem Filterpapier visuell beurteilt und in die Korrosionsgrade 0 bis 4 eingeteilt. Dabei bedeuten Korrosionsgrad 0: keine Korrosion, Korrosionsgrad 1: Spuren von Korrosion, Korrosionsgrad 2: leichte Korrosion, Korrosionsgrad 3: mäßige Korrosion und Korrosionsgrad 4: starke Korrosion.

[0029] Bei einem 2 %igen Ansatz des Konzentrats in Brauchwasser (pH-Wert 9,72) ergab sich ein Korrosionsgrad 4, bei 3 %igem Ansatz (pH-Wert 9,75) ein Korrosionsgrad 0 und bei 4 %igem Ansatz (pH-Wert 9,78) ebenfalls ein Korrosionsgrad von 0.

[0030] Das Überschieben des Kühlschmierstoffs in die Reiniger-/Korrosionsschutzlösung wurde dadurch simuliert, daß die vorstehend beschriebenen anwendungsfertigen Lösungen zusätzlich mit 0,2 Gew.-% des Konzentrats gemäß Tabelle 2 versetzt wurden. Anschließend wurde wieder ein Korrosionsschutztest gemäß DIN 51360/2 durchgeführt. Ergebnisse: 2 %iger Ansatz (pH 9,66): Korrosionsgrad 2, 3 %iger Ansatz (pH 9,72): Korrosionsgrad 0, 4 %iger Ansatz (pH 9,75): Korrosionsgrad 0.

[0031] Ein Überschieben des Kühlschmierstoffs in die Reiniger-/Korrosionsschutzlösung verschlechtert also den Korrosionsgrad bei 3 und 4 %igem Ansatz des Reinigerkonzentrats nicht, bei 2 %igem Ansatz wird der Korrosionsschutz erheblich verbessert.

Patentansprüche

1. Mittelkombination aus einem ersten Mittel zur spanabhebenden Metallbearbeitung und einem zweiten Mittel zur anschließenden Reinigung und/oder Korrosionsschutzbehandlung, **dadurch gekennzeichnet, daß** das erste und das zweite Mittel

i) ein Emulgatorsystem bestehend aus

- a) Ethoxylaten/Propoxylaten von Fettalkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkohol mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten und 4 bis 8 Propylenoxideinheiten und
 - b) Fettalkoholen und/oder Fettalkoholpropoxylaten mit 12 bis 24 C-Atomen im Alkohol und 0 bis 3 Propylenoxideinheiten und/oder Destillationsrückstand dieser Fettalkohole
- im Gewichtsverhältnis a : b = 1 : 0,2 bis 0,2 : 1.

und

ii) Korrosionsinhibitoren

enthalten,

wobei das erste Mittel zusätzlich eine Ölkomponente enthält und wobei das erste Mittel und das zweite Mittel als wassermischbare Konzentrate vorliegen,

wobei

das erste Mittel

10 bis 40 Gew.-% Ölkomponente,
10 bis 40 Gew.-% Emulgatorsystem,
20 bis 40 Gew.-% Korrosionsinhibitoren
und das zweite Mittel

10 bis 40 Gew.-% Emulgatorsystem,
20 bis 40 Gew.-% Korrosionsinhibitoren

sowie jeweils gegebenenfalls Wasser und/oder weitere Wirk- und Hilfsstoffe enthalten, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

2. Mittelkombination nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Ölkomponente im ersten Mittel ausgewählt ist aus paraffinischen und naphthenischen Mineralölen, aus Dialkylethern mit 12 bis 20 C-Atomen und aus Esterölen.

3. Mittelkombination nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Korrosionsinhibitoren ausgewählt sind aus Alkanolaminen und/oder aus verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäuren mit 6 bis 10 C-Atomen und/oder von aromatischen Carbonsäuren mit 7 bis 10 C-Atomen, wobei die Carbonsäuren teilweise oder vollständig als Salze vorliegen.

4. Mittelkombination aus einem ersten Mittel zur spanabhebenden Metallbearbeitung und einem zweiten Mittel zur anschließenden Reinigung und/oder Korrosionsschutzbehandlung, **dadurch gekennzeichnet, daß** das erste und das zweite Mittel

i) ein Emulgatorsystem bestehend aus

a) Ethoxylaten/Propoxylaten von Fettalkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkohol mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten und 4 bis 8 Propylenoxideinheiten und

b) Fettalkoholen und/oder Fettalkoholpropoxylaten mit 12 bis 24 C-Atomen im Alkohol und 0 bis 3 Propylenoxideinheiten und/oder Destillationsrückstand dieser Fettalkohole
im Gewichtsverhältnis $a : b = 1 : 0,2$ bis $0,2 : 1$.

und

ii) Korrosionsinhibitoren

enthalten,

wobei das erste Mittel zusätzlich eine Ölkomponente enthält, **dadurch gekennzeichnet, daß** das erste Mittel und das zweite Mittel als wasserverdünnte Emulsion, Suspension oder Lösung vorliegen, die dadurch erhältlich sind, daß man Konzentrate des ersten und des zweiten Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 jeweils im Gewichtsverhältnis 0,5 zu 99,5 bis 10 zu 90 mit Wasser vermischt.

5. Verfahren zur spanabhebenden Metallbearbeitung unter Verwendung eines wassergemischten Kühlschmierstoffs und anschließender Reinigung und/oder Korrosionsschutzbehandlung, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als Kühlschmierstoff eine Öl-in-Wasser-Emulsion einsetzt, die

i) ein Emulgatorsystem bestehend aus

a) Ethoxylaten/Propoxylaten von Fettalkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkohol mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten und 4 bis 8 Propylenoxideinheiten und

b) Fettalkoholen und/oder Fettalkoholpropoxylaten mit 12 bis 24 C-Atomen im Alkohol und 0 bis 3 Propylenoxideinheiten und/oder Destillationsrückstand dieser Fettalkohole
im Gewichtsverhältnis $a : b = 1 : 0,2$ bis $0,2 : 1$.

und

ii) Korrosionsinhibitoren

enthält,

und daß man zur Reinigung und/oder Korrosionsschutzbehandlung eine wäßrige Lösung und/oder Suspension einsetzt, die das gleiche Emulgatorsystem und die gleichen Korrosionsinhibitoren wie der Kühlschmierstoff enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als Kühlschmierstoff eine Öl-in-Wasser-Emulsion einsetzt, die dadurch erhältlich ist, daß man ein Konzentrat des ersten Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 im Gewichtsverhältnis 0,5 zu 99,5 bis 10 zu 90 mit Wasser vermischt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** man zur Reinigung und/oder zur Korrosionsschutzbehandlung eine wäßrige Lösung oder Suspension einsetzt, die dadurch erhältlich ist, daß man ein Konzentrat des zweiten Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 im Gewichtsverhältnis 0,5 zu 99,5 bis 10 zu 90 mit Wasser vermischt.

Claims

1. A combination of a first preparation for machining metals and a second preparation for subsequent cleaning and/or anti-corrosion treatment, **characterized in that** the first and the second preparation contain

i) an emulsifier system consisting of

a) ethoxylates/propoxylates of C₈₋₁₈ fatty alcohols containing 2 to 6 ethylene oxide units and 4 to 8 propylene oxide units and

b) C₁₂₋₂₄ fatty alcohols and/or fatty alcohol propoxylates containing 0 to 3 propylene oxide units and/or distillation residues of these fatty alcohols, in a ratio by weight of a) to b) of 1:0.2 to 0.2:1

and

ii) corrosion inhibitors,

the first preparation additionally containing an oil component and the first and the second preparation being present as water-miscible concentrates,

the first preparation containing

10 to 40% by weight of oil component,

10 to 40% by weight of emulsifier system,

20 to 40% by weight corrosion inhibitors

and the second preparation containing

10 to 40% by weight emulsifier system,

20 to 40% by weight corrosion inhibitors

and optionally water and/or other active ingredients and auxiliaries, the sum total of the components being 100% by weight.

2. A combination as claimed in claim 1, **characterized in that** the oil component in the first preparation is selected from paraffinic and naphthenic mineral oils, from C₁₂₋₂₀ dialkyl ethers and from ester oils.

3. A combination as claimed in one or both of claims 1 and 2, **characterized in that** the corrosion inhibitors are selected from alkanolamines and/or from branched or unbranched, saturated or unsaturated aliphatic C₆₋₁₀ mono- or dicarboxylic acids and/or aromatic C₇₋₁₀ carboxylic acids, the carboxylic acids being partly or completely present as salts.

4. A combination of a first preparation for machining metals and a second preparation for subsequent cleaning and/or anti-corrosion treatment, **characterized in that** the first and the second preparation contain

i) an emulsifier system consisting of

a) ethoxylates/propoxylates of C₈₋₁₈ fatty alcohols containing 2 to 6 ethylene oxide units and 4 to 8 propylene oxide units and

b) C₁₂₋₂₄ fatty alcohols and/or fatty alcohol propoxylates containing 0 to 3 propylene oxide units and/or distillation residues of these fatty alcohols, in a ratio by weight of a) to b) of 1:0.2 to 0.2:1

and

ii) corrosion inhibitors,

the first preparation additionally containing an oil component, **characterized in that** the first preparation and the second preparation are present as water-diluted emulsions, suspensions or solutions obtainable by mixing concentrates of the first and second preparations according to one or more of claims 1 to 3 with water in a ratio by weight of 0.5:99.5 to 10:90.

5. A process for machining metals using a water-mixed cooling lubricant and subsequent cleaning and/or anti-corrosion treatment, **characterized in that** the cooling lubricant used is an oil-in-water emulsion containing

i) an emulsifier system consisting of

a) ethoxylates/propoxylates of C₈₋₁₈ fatty alcohols containing 2 to 6 ethylene oxide units and 4 to 8 propylene oxide units and

b) C₁₂₋₂₄ fatty alcohols and/or fatty alcohol propoxylates containing 0 to 3 propylene oxide units and/or distillation residues of these fatty alcohols, in a ratio by weight of a) to b) of 1:0.2 to 0.2:1

and

ii) corrosion inhibitors,

and **in that** cleaning and/or the anti-corrosion treatment is/are carried out using an aqueous solution and/or suspension containing the same emulsifier system and the same corrosion inhibitors as the cooling lubricant.

6. A process as claimed in claim 5, **characterized in that** an oil-in-water emulsion obtainable by mixing a concentrate of the first preparation according to one or more of claims 1 to 3 with water in a ratio by weight of 0.5:99.5 to 10:90 is used as the cooling lubricant.

7. A process as claimed in claim 5, **characterized in that** an aqueous solution or suspension obtainable by mixing a concentrate of the second preparation according to one or more of claims 1 to 3 with water in a ratio by weight of 0.5:99.5 to 10:90, is used for cleaning and/or for the anti-corrosion treatment.

Revendications

1. Combinaison d'agents constituée d'un premier agent pour traiter les métaux par enlèvement des copeaux et d'un second agent pour nettoyer ensuite et/ou traiter contre la corrosion, **caractérisé en ce que** le premier agent et le second agent contiennent

i) un système émulsifiant constitué de

a) des éthoxylates/propoxylates d'alcools gras comportant de 8 à 18 atomes de carbone dans l'alcool avec de 2 à 6 unités oxyde d'éthylène et de 4 à 8 unités oxyde de propylène et

b) des alcools gras et/ou des propoxylates d'alcools gras comportant de 12 à 24 atomes de carbone dans l'alcool et de 0 à 3 unités oxyde de propylène et/ou un résidu de distillation de ces alcools gras

dans un rapport pondéral de a : b = 1 : 0,2 à 0,2 : 1 ;

et

ii) des inhibiteurs de corrosion,

le premier agent contenant en outre un composant huileux, et le premier agent et le second agent se présentant sous forme de concentrés miscibles à l'eau,

le premier agent contenant

de 10 à 40 % en poids de composants huileux,

de 10 à 40 % en poids de système émulsifiant,

de 20 à 40 % en poids d'inhibiteurs de corrosion,

et le second agent contenant

de 10 à 40 % en poids de système émulsifiant,
de 20 à 40 % en poids d'inhibiteurs de corrosion,
ainsi que, le cas échéant, de l'eau et/ou d'autres matières actives et adjuvants,
la somme des composants étant égale à 100 % en poids.

2. Combinaison d'agents selon la revendication 1,

caractérisée en ce que

le composant huileux dans le premier agent est choisi parmi les huiles minérales paraffiniques et naphthéniques, parmi les éthers de diallyle comportant de 12 à 20 atomes de carbone et parmi les huiles d'esters.

3. Combinaison d'agents selon l'une des revendications 1 ou 2, ou les deux,

caractérisée en ce que

les inhibiteurs de corrosion sont choisis parmi les alcanolamines et/ou parmi les acides mono- ou dicarboxyliques aliphatiques ramifiés ou non ramifiés, saturés ou non saturés, comportant de 6 à la atomes de carbone et/ou les acides carboxyliques aromatiques comportant de 7 à 10 atomes de carbone, les acides carboxyliques se présentant partiellement ou entièrement sous forme de sels.

4. Combinaison d'agents constituée d'un premier agent pour le traitement des métaux par enlèvement de copeaux et d'un second agent pour le nettoyage et/ou le traitement contre la corrosion qui intervient ensuite,

caractérisée en ce que

le premier et le second agents contiennent

i) un système émulsifiant constitué de

a) des éthoxylates/propoxylates d'alcools gras comportant de 8 à 18 atomes de carbone dans l'alcool avec de 2 à 6 unités oxyde d'éthylène et de 4 à 8 unités oxyde de propylène et

b) des alcools gras et/ou des propoxylates d'alcools gras comportant de 12 à 24 atomes de carbone dans l'alcool et de 0 à 3 unités oxyde de propylène et/ou

un résidu de distillation de ces alcools gras dans un rapport pondéral de $a : b = 1 : 0,2$ à $0,2 : 1$,
et

ii) des inhibiteurs de corrosion,

le premier agent contenant en outre un composant huileux,

caractérisée en ce que

le premier agent et le second agent se présentent sous forme d'émulsion, de suspension ou de solution diluée dans l'eau, que l'on peut obtenir en mélangeant avec de l'eau des concentrés des premier et second agents selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, toujours dans un rapport pondéral de 0,5 pour 99,5 à 10 pour 90.

5. Procédé de traitement des métaux par enlèvement de copeaux avec utilisation d'un lubrifiant de refroidissement mélangé à l'eau, suivie par un nettoyage et/ou un traitement de protection contre la corrosion,

caractérisé en ce qu'

on utilise comme lubrifiant de refroidissement une émulsion huile-dans-eau qui contient

i) un système émulsifiant constitué de

a) des éthoxylates/propoxylates d'alcools gras comportant de 8 à 18 atomes de carbone dans l'alcool avec de 2 à 6 unités oxyde d'éthylène et de 4 à 8 unités oxyde de propylène et

b) des alcools gras et/ou des propoxylates d'alcools gras comportant de 12 à 24 atomes de carbone dans l'alcool et de 0 à 3 unités oxyde de propylène et/ou

un résidu de distillation de ces alcools gras dans un rapport pondéral de $a : b = 1 : 0,2$ à $0,2 : 1$
et

ii) des inhibiteurs de corrosion,

et

EP 1 108 073 B1

pour le nettoyage et/ou le traitement de protection contre la corrosion
on utilise une solution et/ou suspension aqueuse qui contient le même système émulsifiant et les mêmes inhibiteurs
de corrosion que le lubrifiant de refroidissement.

- 5 **6.** Procédé selon la revendication 5,
 caractérisé en ce qu'
 on utilise comme lubrifiant de refroidissement une émulsion huile-dans-eau que l'on peut obtenir en mélangeant
 avec de l'eau un concentré du premier agent selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3 dans un rapport
 pondéral de 0,5 pour 99,5 à 10 pour 90.

- 10 **7.** Procédé selon la revendication 5,
 caractérisé en ce qu'
 on utilise pour le nettoyage et/ou pour le traitement de protection contre la corrosion une solution ou suspension
 aqueuse que l'on peut obtenir en mélangeant avec de l'eau un concentré du second agent selon une ou plusieurs
15 des revendications 1 à 3 dans un rapport pondéral de 0,5 pour 99,5 à 10 pour 90.

20

25

30

35

40

45

50

55