

# Kühlschmierstoffe gestern und heute, auch für morgen?

**UNITI Mineralöl Technologie**

**Forum 2024; Nynas ISSF**

**Referent: Dr. H. J. Schlindwein**

**Ort: Stuttgart**

**Datum: 15.04.2024**



# Curriculum vitae

## Dr. Hans Jürgen Schlindwein



- 1979 – 1986: Studium Chemie, Diplom Chemiker  
Universität Kaiserslautern
- 1986 – 1989: Promotion; Dr. rer. nat.  
Universität Kaiserslautern
- 1989 – 2009: Leiter Labor wassermischbare Kühlschmierstoffe  
Rhenus Lub GmbH & Co KG, Mönchengladbach
- 2009 – 2022: Leiter F & E und Qualitätskontrolle Kühlschmierstoffe,  
Rhenus Lub GmbH & Co KG, Mönchengladbach
- 2022 – 2024: Leiter Produktmanagement und Anwendungstechnik  
Rhenus Lub GmbH & Co KG, Mönchengladbach
- Seit 01.04.2024: Geschäftsentwicklung und Industriepartnerschaften

## Wer ist die Siebert GmbH?

- › Siebert ist Teil von Rhenus Lub.
- › Siebert ist exklusiver Partner des Handels und entwickelt dafür seit mehr als 130 Jahren Kühlschmierstoffe und Hochleistungsfette.
- › Mittelständisches, inhabergeführtes Unternehmen, gegründet 1882
- › Hauptsitz und Produktion in Mönchengladbach-Rheindahlen
- › 270 Mitarbeiter weltweit, 20 % davon in Forschung und Entwicklung
- › In 31 Ländern präsent
- › Verkauf 2023: 22.600 t, Umsatz: 109 Mio. €

## Kühlschmierstoffe - gestern

Ende 19. Jahrhundert

Mineralölindustrie war gerade im Entstehen. Der Ottomotor von Nikolaus Otto (Patent von 1877) brauchte Ottokraftstoffe.

Weiterer Schub durch die Entwicklung der Dieselmotoren (Rudolf Diesel) und praxistauglicher Automobile (Carl Benz) und schnelllaufende Ottomotoren (G. Daimler und W. Maybach).

Gab es da schon Kühlschmierstoffe?

**Ja: Nichtwassermischbare Produkte. Basis: native Ester (Tranöle, Walöle,)**

Anfang 20. Jhd. verstärkte sich der Einsatz von Mineralöl, da Raffinerien (verfeinern) immer bessere Produkte anbieten konnten.

Das wirkte sich auf die Schmierstoffindustrie und die Kühlschmierstoffe aus.

## Kühlschmierstoffe - gestern

Niedrig viskose Mineralöle, die nach dem Abtrennen von Otto- und Dieselkraftstoffen aus dem Rückstand destilliert wurden.

Name: Spindelöle, für die Textilindustrie zur Schmierung der Spindeln.

Aber auch für die Metallverarbeitung.

Vorteile: Gleiche Qualität, kein Geruch, keine Verklebung.

Rezepturbeispiel für Schneidöle der 1. Generation

90-100%	Spindelöl
0 - 10%	native Ester

Wassermischbare Kühlschmierstoffe gab es da noch nicht.



# Kühlschmierstoffe - gestern

Wassermischbare KSS erst in den 1940er Jahren

- Schmierwirkung vom Öl + Kühlwirkung vom Wasser in einem Produkt
- Erst die Entwicklung von stabilen Emulgatoren hat dies ermöglicht.

## 1. Generation

- Klassische Bohrölprodukte mit hohem Mineralölanteil, Sulfonaten Harzfettsäuresalzen und Konservierungsmitteln.
- Weiß emulgierend (deshalb im Einsatz als Bohrmilch bezeichnet).
- Problem: Kurze Standzeiten!
- Schnelles „Umkippen“ besonders an den Wochenenden
- Montagmorgengeruch nach faulen Eiern.

## Kühlschmierstoffe - gestern

### Wassermischbare KSS: Pflegeleiche Produkte ab 1978

- Wandel der wassermischbaren KSS Ende der 1970er Jahre.
- Grundlage: Patent von Dr. Dietrich Schuster Consulta Chemie.
- Einsatz von Reaktionsprodukten aus Borsäure mit Diethanolamin und weiteren Additiven.
- Der Mineralölgehalt wurde reduziert.
- Einsatz von neuen nichtionischen Emulgatoren, Teilsynthetisch;
- Probleme mit einer zunehmenden Pilzbelastung, konnte durch die Entwicklung von Fungiziden behoben werden.

Siegeszug dieser Produktart in der KSS-Industrie.

## Kühlschmierstoffe - gestern

### Wassermischbare KSS - Anfang 1990er Jahre in der Kritik

- März 1990 gab es eine große Anfrage an den BMAS zum Thema Arbeitsschutz – Berufserkrankungen beim Einsatz von Kühlschmierstoffen
- Mai 1990 gab es im Hörfunkprogramm des WDR eine Sendung mit dem Titel: Die Arbeit, die uns krank macht.
- Thema: Kühlschmierstoffe, die aus einem Gemisch von **hochwirksamen toxischen** Additiven bestehen!
- Veröffentlichung zur „Problematik der Beurteilung von Arbeitsbereichen bei Vorliegen von KSS“ – Bildung von **N-Nitrosaminen** in KSS
- Oktober 1990 dann die Information der IG Metall: Aktion „Tatort Betrieb“: „**Giftcocktail KSS**“ Krebsgefahr.

## Kühlschmierstoffe - gestern

WmbKSS - Januar 1991: Sonderausgabe des Mitteilungsblattes „sicher arbeiten“ der BG Düsseldorf: Thema „Kühlschmierstoffe“

Ein zentrales Thema:

- Bildung von kancerogenen N-Nitrosaminen bei KSS die Nitrit (oder Nitrit abspaltende Verbindungen) enthalten und sekundäre Amine (Diethanolamin).
- Verabschiedung der TRGS 611 Verwendungsverbot für Nitrit und sekundäre Amine in KSS

### TRGS 611

- Keine sekundäre Amine, dafür primäre Amine einsetzen, da sie zusätzlich als Inhibitoren der Nitrosaminbildung anzusehen sind.
- Messung des Nitritgehalts als Sonde für eine mögliche N-Nitrosaminbildung.

## Kühlschmierstoffe - gestern

Wassermischbare KSS - TRGS 611

Damit war die KSS-Welt wieder in Ordnung?!

Halt:

Ein KSS-Hersteller brachte Neues in die KSS-Welt:

Bor- und aminfreie KSS, die ebenfalls „pflegeleicht“ sind und zusätzlich tiefe pH-Werte tolerieren.

Denn: Wo keine Amine sind, kann auch kein Nitrosamin entstehen.

Das erschien nicht allen KSS-Herstellern logisch.

Ist es aber.

## Kühlschmierstoffe - gestern

Wassermischbare KSS – Bor- und aminfrei

- Moderne bor –und aminfreie KSS erfüllen ebenfalls die TRGS 611
- Langzeitstabil durch Einsatz eines Hemmstoffes aus der Kosmetik
- Auch bei tiefen pH-Werten (>8,5) stabil und effizient
- Bessere Hautverträglichkeit, geringerer Angriff des Säureschutzmantels der Haut
- Besonders gut bei modernen Leichtmetalllegierungen, die leicht alkalisch angegriffen werden.

## Kühlschmierstoffe - gestern

- Damit gab es in Deutschland Mitte der 90er Jahren 2 Arten von wassermischbare KSS, die das Nitrosaminproblem lösten:
  - bor- und primäramin haltig (aber frei von sekundären Aminen)
  - bor- und aminfrei (also generell ohne jegliche Amine)
- Der Einsatz von KSS wurde zusätzlich durch viele BG-Richtlinien, Handlungshilfen, Informationen etc. noch sicherer gestaltet.
- Nur kurze Zeit blieb es ruhig, da gab es neue Gesetze, Verordnungen und Einstufungen, die den KSS-Einsatz wieder in den Fokus nahmen.

## Kühlschmierstoffe - gestern

- Gefahrstoffverordnung (GefStoffV)
- Biostoffverordnung (BioStoffV)
- Luftgrenzwerte (TRGS 900)
- MAK-Wert
- Einstufung der Borsäure
- VKIS-VSI-IGM-BGHM-Stoffliste KSS
- Weitere TRGSen
- Biozid-RL
- REACH
- VDI-RL (3397 Teil 1-4, 3035)

Und da fehlen sicher noch einige.

## Kühlschmierstoffe - gestern

Wassermischbare KSS – Einstufung der Borsäure (2003, 2017)

- Zunächst Grenzwertfestlegung auf 5,5% freie Borsäure
- Aktion des VSI zur Messung (über NMR) von freier Borsäure
- Neuer Grenzwert 0,3% in der EU nach REACH
- Messung der freien Borsäure in KSS sehr schwierig und im Grenzwertbereich unmöglich (bisher!)

Heute:

- Borfreie KSS (nicht nur borsäurefreie KSS)
  - Aminhaltig oder auch aminfrei

# Kühlschmierstoffe - Heute

Nichtwassermischbare Kühlschmierstoffe (Nach DIN 51385 SCN)

- neue Basisöle, mit noch besseren Eigenschaften
  - Gruppe 2
  - Gruppe 3
  - PAO
  - Ester
  - GTL
  - Reraffinate
  - BTL

# Kühlschmierstoffe – Heute

Nichtwassermischbare Kühlschmierstoffe (Nach DIN 51385 SCN)

- Neue Additive, mit höherer Leistung
  - Ester, nativ und synthetisch, nachhaltig
  - EP-Additive (S- und P-haltig)
  - AW-Additive (Zinkfrei)

## Kühlschmierstoffe - Heute

- Wassermischbare Kühlschmierstoffe (DIN 51385 SCE)  
Borfrei - Langzeitstabilität
  - Aminstabilisierte Produkte
    - Sekundäre Amine (aber nicht TRGS 611 relevant)
    - Tertiäre Amine (Langkettige, kurzkettige Amine)
  - Glykolstabilisierte Produkte
    - Aminhaltig
    - Aminfrei
  - pH-Wert stabilisierte Produkte
    - sehr hohe pH-Werte ( $> \text{pH } 10$ ) im Frischzustand
- Sowohl SCEM (emulgierbar) als auch SCES (löslich).

# Kühlschmierstoffe – Morgen

Nichtwassermischbare Kühlschmierstoffe (Nach DIN 51385 SCN)

- Neue Grundöle und Additive
  - BTL-Öle
  - Ionische Flüssigkeiten
  - Amorphe Festkörper
  - Kohlenstoffmodifikationen (Bsp. C60 Fullerene)

# Kühlschmierstoffe - Morgen

- Wassermischbare Kühlschmierstoffe (DIN 51385 SCE)
  - Neue Grund“Öle“
    - Ester (nachwachsend)
    - Polyalkohole aus Pflanzen auch aus der Nutzung von CO<sub>2</sub>.
    - Edukte aus der Nutzung von CO<sub>2</sub> als Kohlenstoffquelle
  - Neue Antimikrobielle Stoffe
    - Aus Pflanzen (Chili, Senf, Holz)
    - Aus der chemischen Synthese (Aldehyde, Alkohole)
  - Neue Emulgatoren
    - Nicht ionische Emulgatoren mit Ethylenoxid aus natürlichen Quellen
    - Native Anionische Emulgatoren

## Kühlschmierstoffe - Morgen

- Nachhaltigkeit der Kühlschmierstoffe (und der Rohstoffe)
  - Abschätzung des CO<sub>2</sub>-Fußabdrucks der Rohstoffe
  - Abschätzung des CO<sub>2</sub>-Fußabdrucks der Kühlschmierstoffe
  - Messung des biogenen Kohlenstoffanteil (der Anteil an Kohlenstoff, der aus Umwelt durch Pflanzen umgewandelt wurde) der Kühlschmierstoff.
  - Messverfahren mit der Radiocarbonmethode zur Bestimmung des C14-Gehaltes.
  - Erster wassermischbare emulgierbarer KSS mit einem biogenen Anteil von > 85% im Markt
- Berechnungsverfahren zum CO<sub>2</sub>-Fußadrucks in Bearbeitungsverfahren sind verfügbar.

# Kühlschmierstoffe – Morgen

Werden KSS auch zukünftig benötigt?

Oder:

Ist eine effiziente Herstellung von Bauteilen ohne Bearbeitungsmedien möglich und sinnvoll?

- In der „KSS-Krise“ der 1990er Jahre wurde an vielen Forschungsinstituten intensiv daran geforscht, auf einen KSS-Einsatz komplett zu verzichten.
- Favorisiert: Minimalmengenschmierung (MMS) als Verlustschmierung
- Problem: Nicht alle Materialien und Zerspanoperationen konnten aber zufriedenstellend bearbeitet werden.
- Darum werden bis heute KSS eingesetzt.

# Kühlschmierstoffe – Morgen

Welche Strategien gibt es zur Zeit:

- **Trockenbearbeitung**
  - Wird für geeignete Materialien und Bearbeitungsverfahren bereits umgesetzt
- **Minimalmengenschmierung**
  - Wird für geeignete Materialien und Bearbeitungsverfahren bereits umgesetzt,
  - Spänetransport, Korrosionsschutz, Rückstandsbildung sind problematisch
- **Kryogene-Bearbeitung**
  - Flüssige Luft oder flüssiges CO<sub>2</sub> als superkaltes Kühlmedium. Materialabhängig ohne KSS einsetzbar.
  - Gefährdung durch extreme Kälte
- **Nachhaltigkeit**
  - Verringerung des CO<sub>2</sub> Fußabdrucks
- **Weitere?**
  - Was kommt noch?

## Kühlschmierstoffe – Morgen

Gibt es zukünftig noch einen KSS-Einsatz (überflutend)

Ja, weil

1. Ein umfangreiches Regelwerk einen sicheren Einsatz gewährleistet.
2. Rohstoffe eingesetzt werden, die nach REACH und Biozid-RL bewertet und zugelassen sind.
3. Schwierige Zerspanoperationen einen KSS-Einsatz notwendig machen.
4. Neue Materialien eine effiziente Bearbeitung mit KSS erfordern.
5. Die Zerspanstrategie auf die Nachhaltigkeit ausgerichtet wird.
6. KSS regelmäßig geprüft, die Ergebnisse dokumentiert und die Flüssigkeiten gepflegt werden und damit die Langlebigkeit gewährleistet wird.

## Kühlschmierstoffe – Morgen

Gibt es zukünftig noch einen KSS-Einsatz (überflutend) - Anlagensteuerung

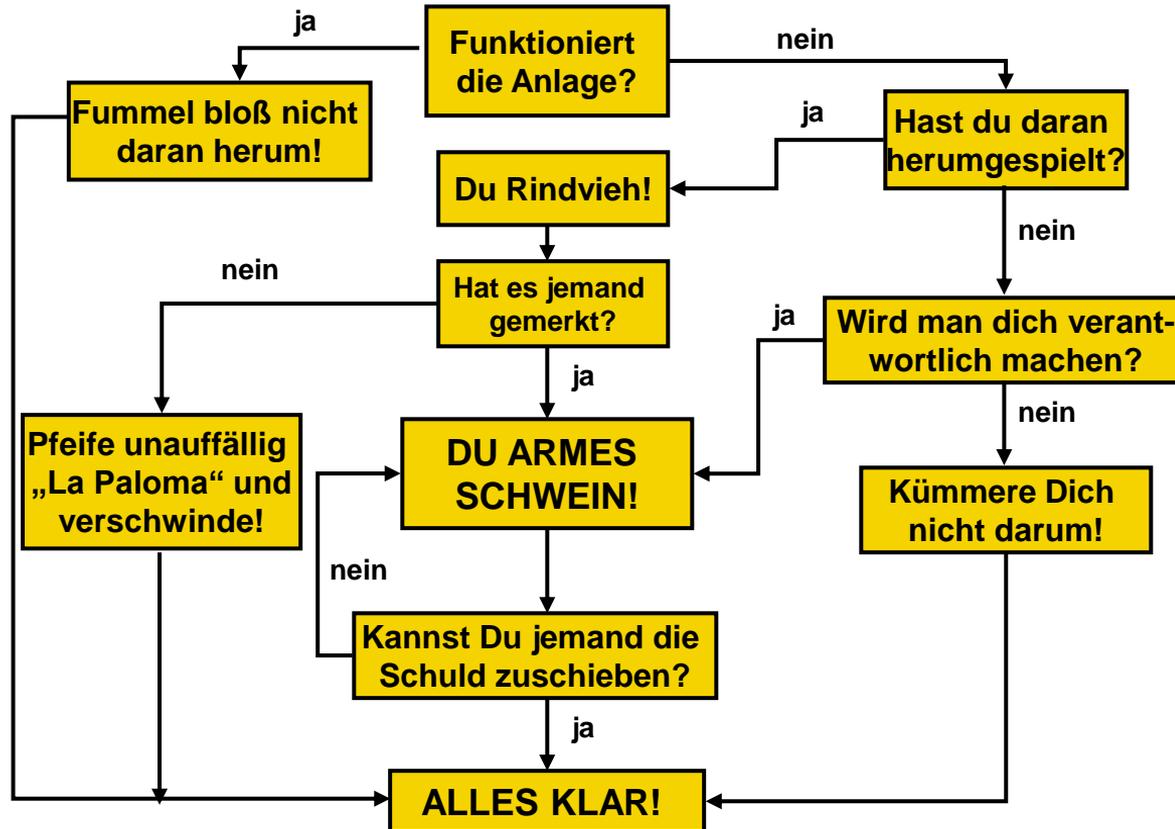
Zukünftig werden die notwendigen Analysen zur Bewertung von KSS mittels online-Analytik erfasst und Steuerungs- und Pflegemaßnahmen automatisch erfolgen.

Fazit:

KSS unterstützen bzw. ermöglichen erst eine **nachhaltige** Bauteilherstellung.

Diese kann mittels wassermischbaren als auch mit nichtwassermischbaren KSS erfolgen. Sie sind sicher einsetzbar.

# Verhaltensrichtlinien für KSS-Techniker



Vielen Dank für Ihre  
Aufmerksamkeit