Verband Schmierstoff-Industrie e. V.

vsi-schmierstoffe.de

Typical uses and benefits of formaldehyde releasers as metalworking-fluid preservatives

Dr. Baumgärtel 12.12.2014

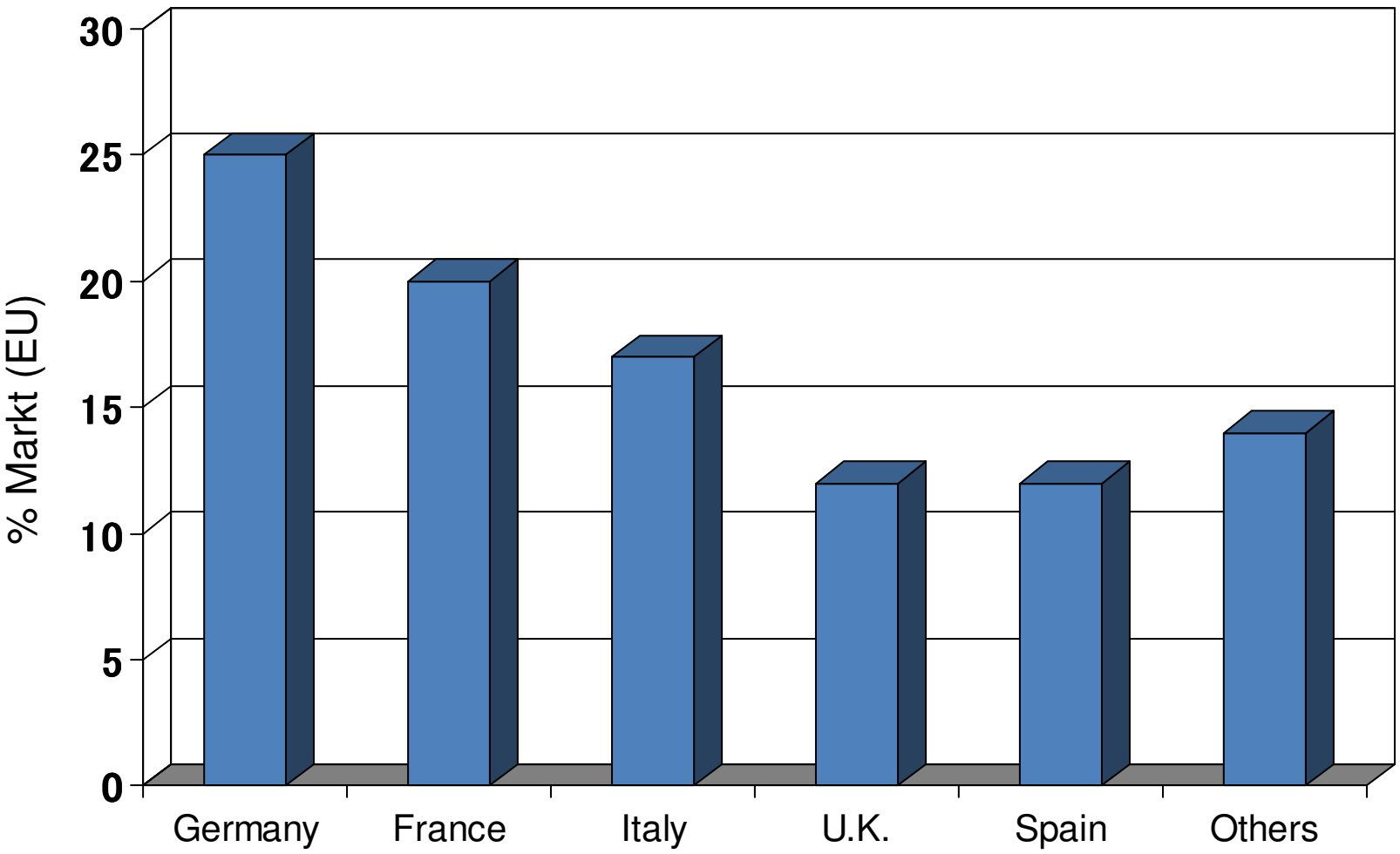
Overview

vsi-schmierstoffe.de

- About VSI
- Why cutting fluids?
- Bacteria & fungi
- Maintenance
- Formulation considerations

MWF in the EU (total: ca. 200.000MT)

vsi-schmierstoffe.de



nwmb, wmb, quenching, corrosion prot.

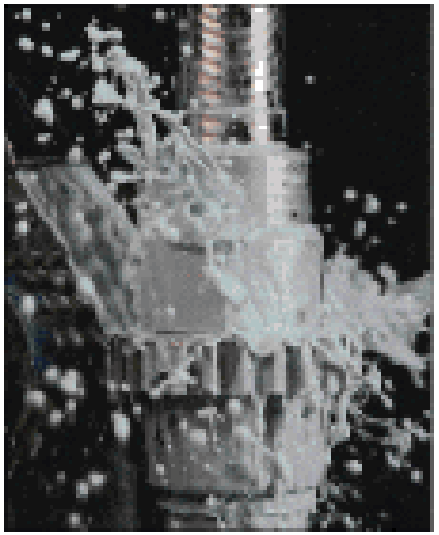
Verband Schmierstoff-Industrie e.V. (VSI)

vsi-schmierstoffe.de

- Founded in 1947 as an organization of local grease manufacturers.
- Represents currently 78 companies in the lubes sector (64 manufacturers and 14 associated members, e.g. additive suppliers).
- Members are multinational companies present on the german market, but also small and medium sized companies selling and manufacturing lubricants in Germany.

Why metalworking fluids (MWF) ?

vsi-schmierstoffe.de



- Cutting fluids are used for
  - Lubricating
  - Cooling
  - Flushing
  - Corrosion protection
- Mainly, two types of MWF are used
  - Water miscible (WM): app. 5% of concentrate diluted in water
    - Conventional, synthetic and semi-synthetic fluids
  - Neat cutting oils (NWM): Base oil plus additives

What happens without MWF…

vsi-schmierstoffe.de

Functions of Metalworking Fluids

vsi-schmierstoffe.de

- Provide cooling (Water: ☺, Oil: 😐)
- Provide lubrication (Water: ☹, Oil: ☺)
- Provide corrosion protection (Water: ☹, Oil: ☺)
- Provide a liquid stream to flush away chips & swarf [metal fines]

  Water: ☺, Oil: 😐
- **Water is a good coolant, but corrosion & lubricating properties needs to be improved!**

Solution: Oil-in-Water Emulsion

vsi-schmierstoffe.de

Concentrate: Oil, Emulsifiers, Additives

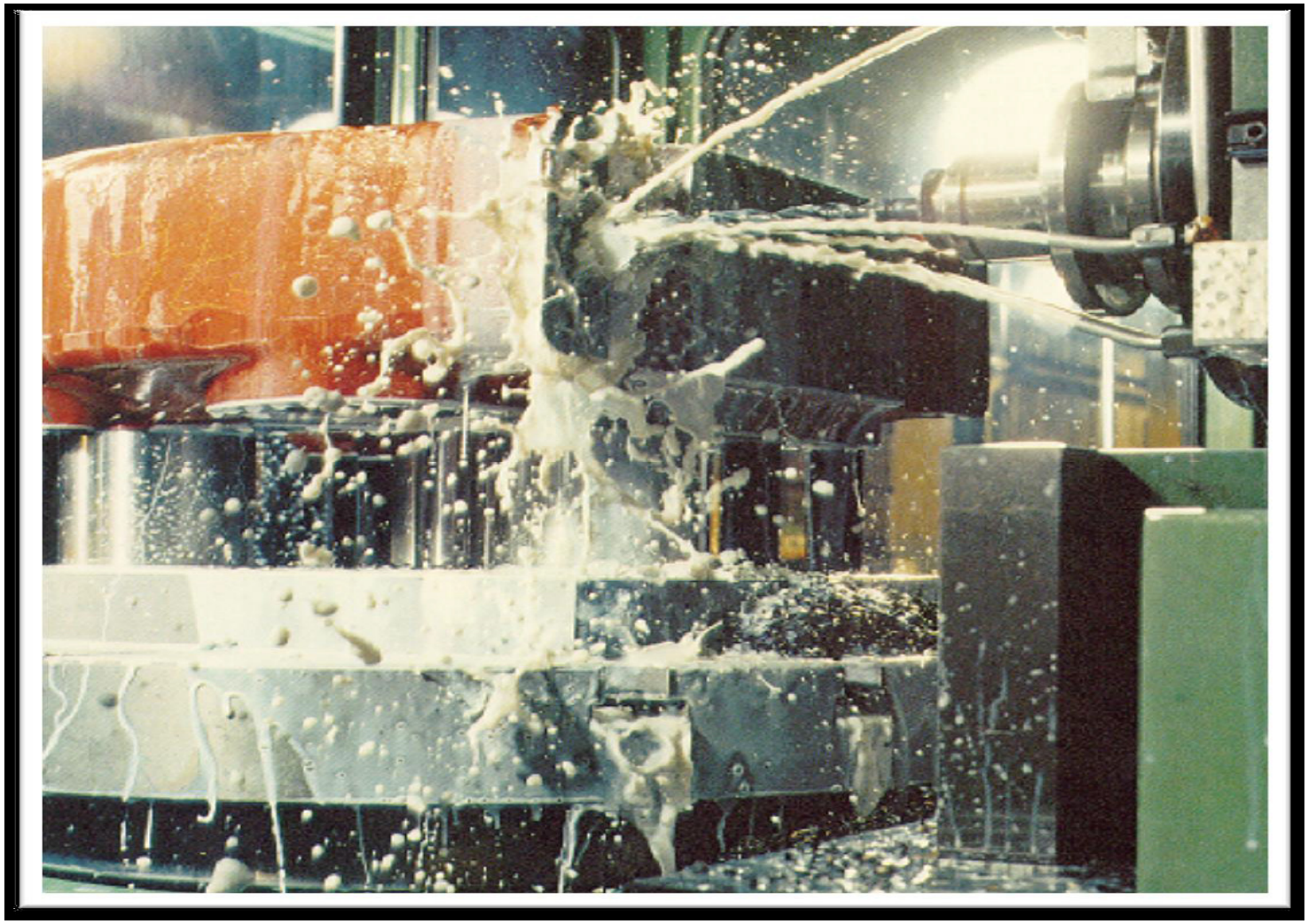
Water

Coolant for Milling…

vsi-schmierstoffe.de

…Drilling…

vsi-schmierstoffe.de

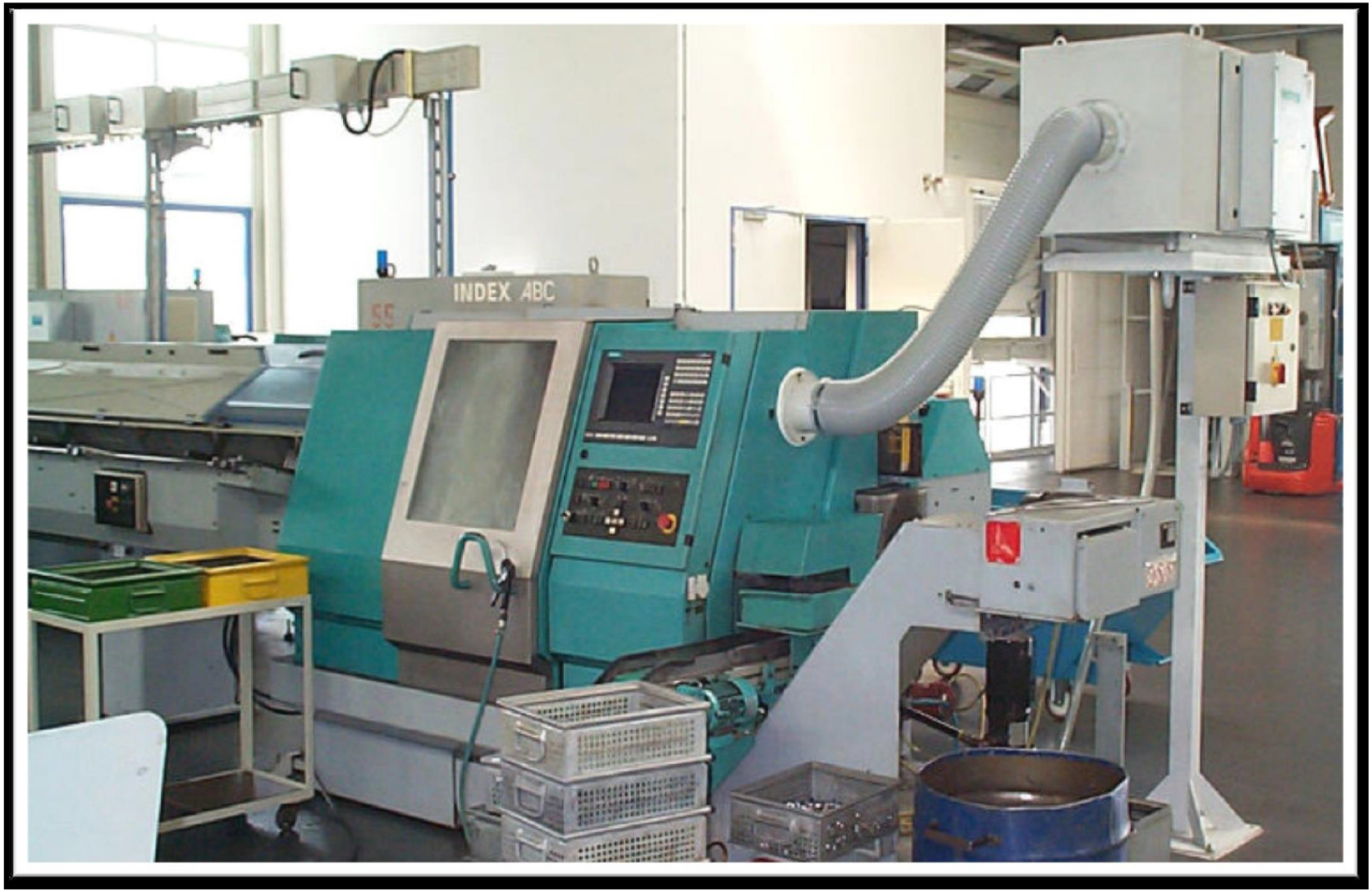


…and Grinding

vsi-schmierstoffe.de

Typical Workplace

vsi-schmierstoffe.de



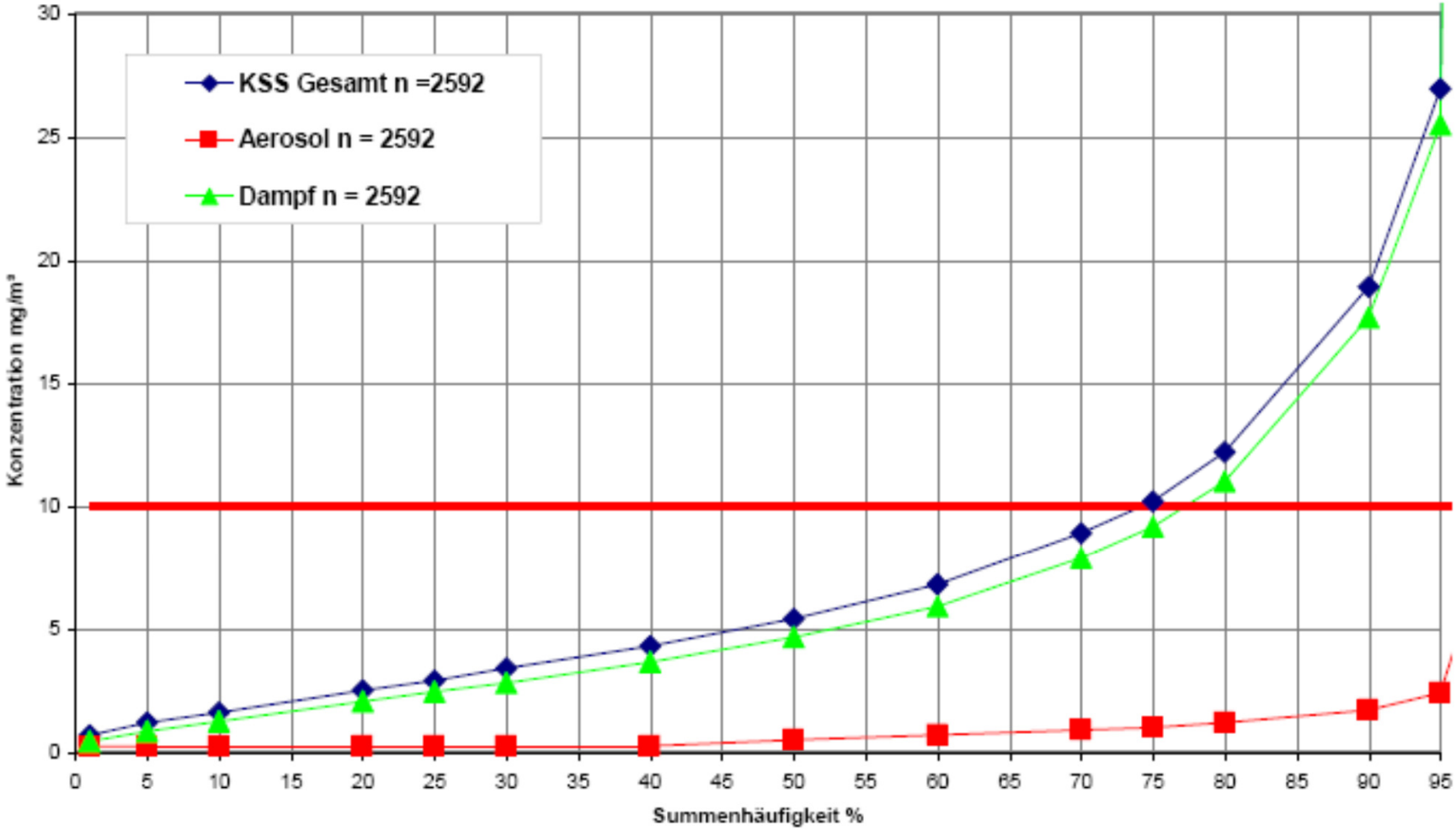
vsi-schmierstoffe.de

Machine Shop

vsi-schmierstoffe.de

Aerosols & Vapor: 10 mg/m³ is state-of-the-art!

vsi-schmierstoffe.de



Problem: Bacteria and fungi

vsi-schmierstoffe.de

- Water diluted Metalworking Fluids contain all Elements, bacteria need for growth, e.g.:
  - Water
  - Hydrocarbons
  - Esters
  - Addditves

  } MWF Concentrate
- Bacteria and fungi destroy key components of a MWF and shorten MWF lifetime and may harm workers.

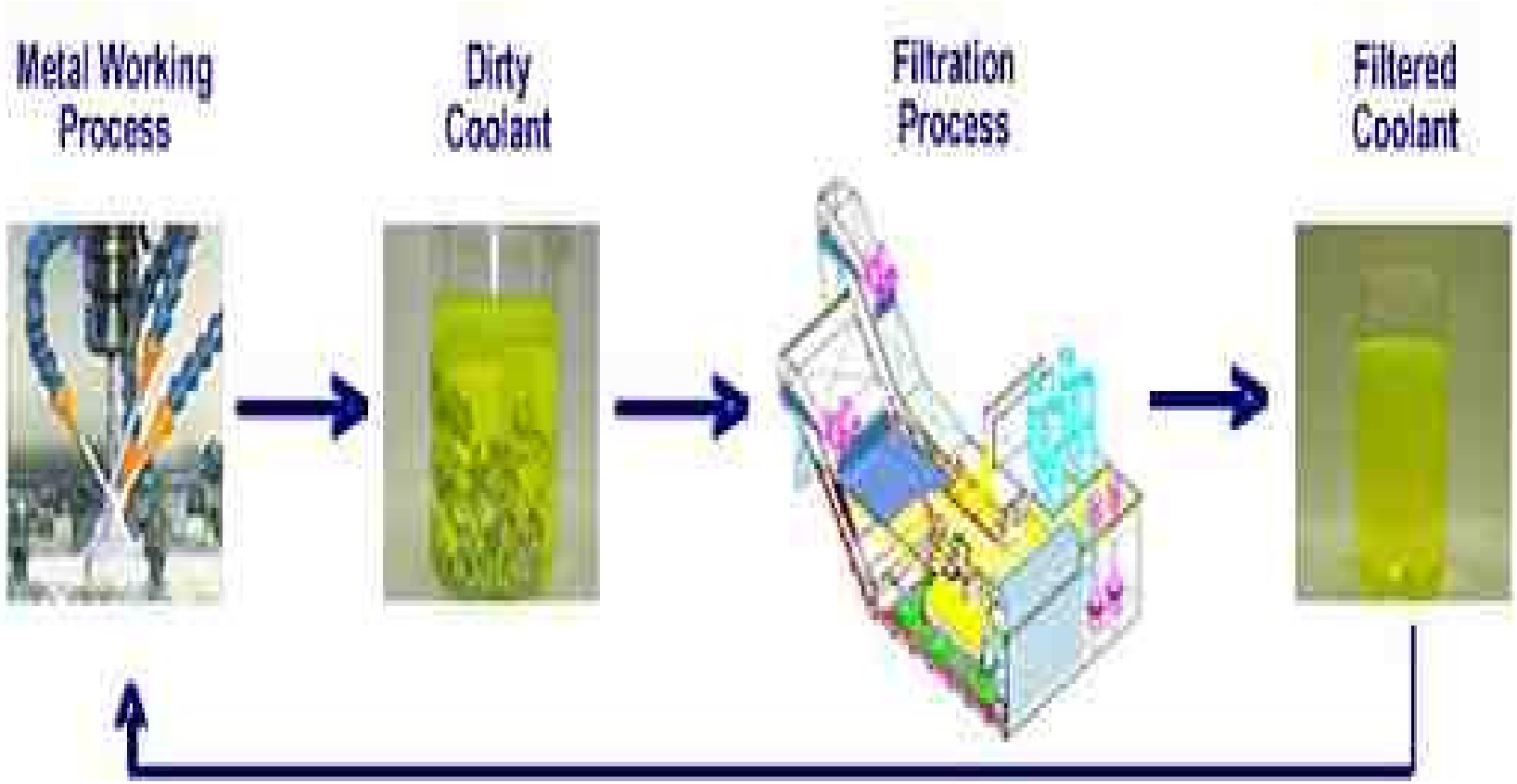
MWF Microbial Contamination Sources

vsi-schmierstoffe.de

- WATER: Used to dilute MWF concentrates
- AIR: Airborne contamination
- SOIL: Metal to be machined, shoes, floor sweepings, etc.
- MWF SYSTEMS: Residual sludge, biofilms, tramp oil, etc.
- HUMANS: Skin, sweat, etc.

Metalworking Fluid Circulation

vsi-schmierstoffe.de



Source: Henry Filters, Inc.

Typical MWF Contaminants and its removal

vsi-schmierstoffe.de

- Dirt, debris, trash (→ filtered out)
- Tramp oils, way oils, hydraulic fluids (→ Skimmer)
- Microorganisms (→ Biocides)
  - Aerobic bacteria
  - Anaerobic bacteria
  - Facultative bacteria
  - Fungi (molds & yeasts)

…bacteria out of control…

vsi-schmierstoffe.de

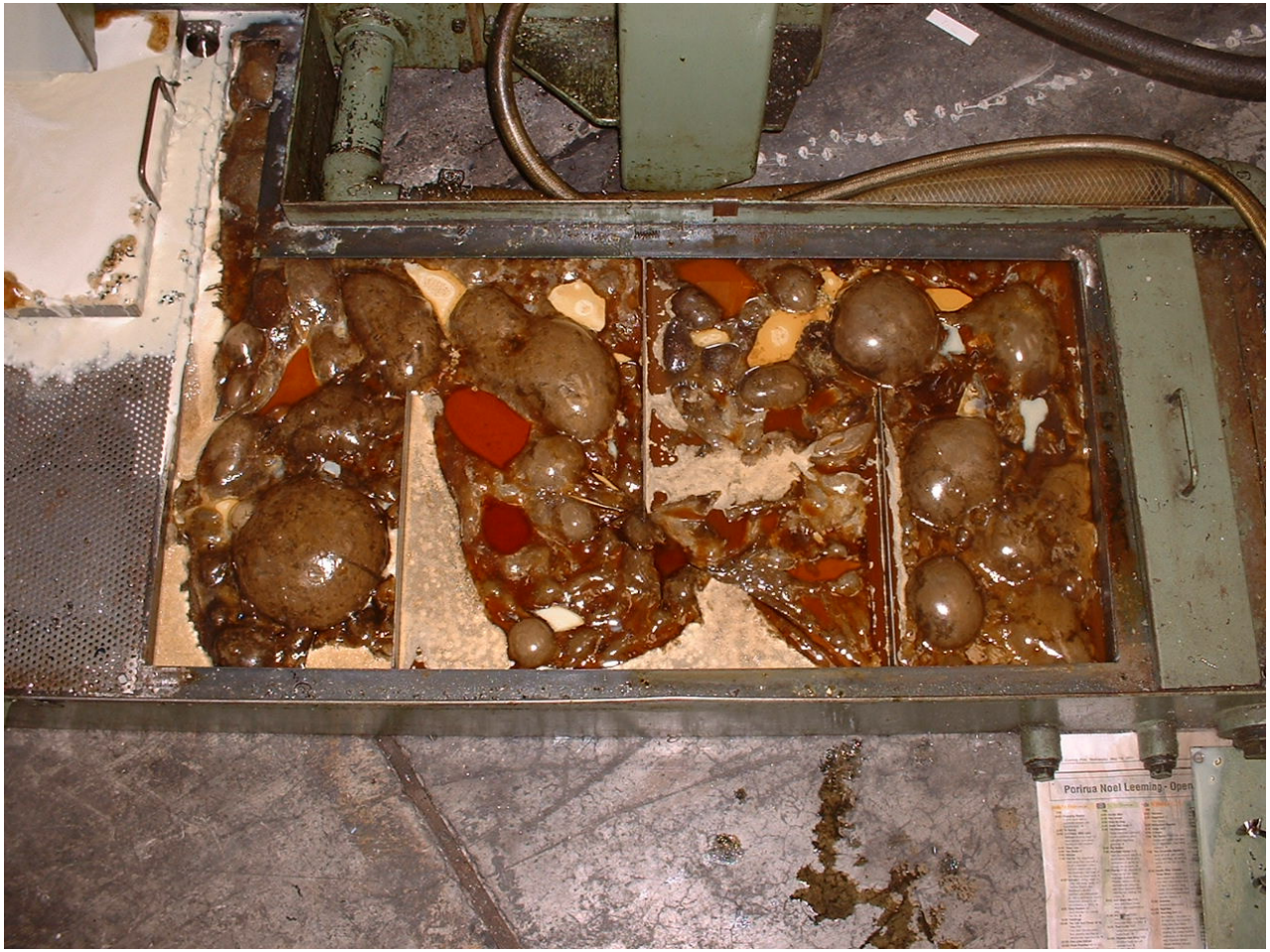
Bacteria growth in Metalworking Fluids

vsi-schmierstoffe.de

vsi-schmierstoffe.de

Top of sump

vsi-schmierstoffe.de



Filter need also maintanance…

vsi-schmierstoffe.de

Potential Consequences of Microbial Contamination of MWF

vsi-schmierstoffe.de

- Unpleasant working conditions
  - Bad odors (“Monday Morning Stink”)
  - Unsightly microbial growth
- Health issues (e.g.: HP, bronchitis, dermatitis)
- Depletion of key MWF constituents
- Deterioration of MWF & acceleration of disposal intervals
- Obstruction of MWF distribution systems
  - Clogged lines
  - Fouled filters
  - Growth on internal & external surfaces

Potential Consequences of Fluid Deterioration

vsi-schmierstoffe.de

- Loss of productivity
  - Down-time due to disruptions, maintenance, etc.
  - Worker dissatisfaction with work environment
  - Re-work of finished parts (corrosion, surface blemishes on metal parts, etc.)
- Environmental ramifications
  - Frequent fluid change out
  - Shorter waste disposal intervals

Biocides are necessary…

vsi-schmierstoffe.de

- Biocides protect workers from bacteria and prolong fluid lifetime.
- They can be added to the concentrate:
  - Low concentration in MWF concentrate, always adequate concentration in freshly prepared emulsions
  - Top up on MWF top up
  - Safe handling
  - In case of servere bacteria contamination not useful (dosage, low concentration in MWF concentrate)

vsi-schmierstoffe.de

- Tank side addition
  - Workers need to handle highly concentrated biocidal products (health concerns)
  - High risk of over dosage: may cause health promblems
  - Low dosage: bacteria growth / adaption processes
  - Sometimes needed in case of severe bacteria contamination

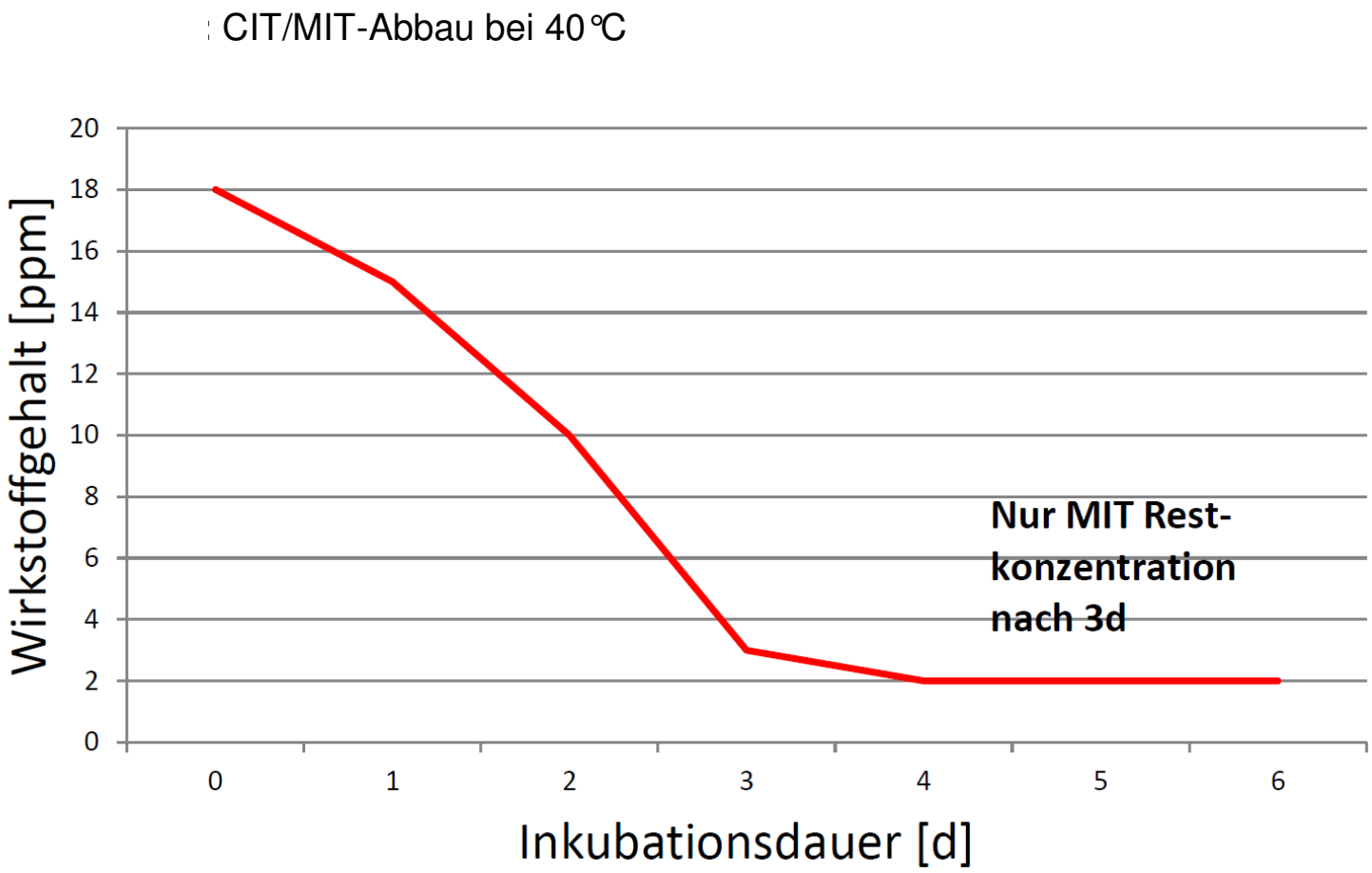
Remaining Biocides & Fungicides (D)

vsi-schmierstoffe.de

Chemistry	Addition	Primary Efficacy	Issues
Formaldehyde Releasers	**conc & tankside**	**bacteria**	formaldehyde
Pyridinethione	conc & tankside	fungi	Iron complexing
Thiocyanobenzothiazole	tankside	fungi	sensitizer
Isothiazolones •BIT •CMI/MIT	 tankside tankside	 both both	Corrosive, sensitization potential, formulating into concentrates difficult, short lifetime. BIT: not against Pseudomonas
OPP	**conc & tankside**	**bacteria**	environmental

CMI / MI

vsi-schmierstoffe.de



vsi-schmierstoffe.de

Safe and essential use of formaldehyde releasers in metalworking-fluid preservatives (PT 13)

FAR available for PT 13

vsi-schmierstoffe.de

Stoffbezeichnung			Einstufung		Kennzeichnung		
Abkürzung	chem. Bezeichnung (Wirkstoff)	***CAS-Nr.*** EG-Nr.	Gefahrenklasse, Gefahrenkategorie und Gefahrenkodierung	Kodierung der Gefahrenhin-weise	Piktogramm, Kodierung der Signalworte	Kodierung der Gefahrenhin-weise	G
EGForm, (EDDM)	Reaktionsprodukte von Ethylen-glykol mit Paraformaldehyd ((Ethylendioxy)dimethanol, 1,6-Dihydroxy-2,5-dioxahexan)	***3586-55-8*** 222-720-6	Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Eye Dam. 1	H302 H315 H318	GHS07 GHS05 Dgr	H302 H315 H318	
HHT	1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydro-1,3,5-triazin (2,2',2"-(Hexahydro-1,3,5-triazin-1,3,5-triyl)-triethanol)	***4719-04-4*** 225-208-0	Acute Tox. 4 (*) Skin Sens. 1	H302 H317	GHS07 Wng	H302 H317	
MBO	3,3'-Methylen-bis-(5-methyloxazolidin)	***66204-44-2*** 266-235-8	Acute Tox. 4 Acute Tox. 4 Skin Corr. 1C	H 302 H 332 H 314	GHS 07 GHS05 Dgr	H 302 H 332 H 314	
HPT	1,3,5-Tris-(2-hydroxypropyl)-hexahydro-1,3,5-triazin	***25254-50-6*** 246-764-0	Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Skin Sens. 1 Eye Irrit. 2	H302 H315 H317 H319	GHS07 Wng	H302 H315 H317 H319	
TMAD	Tetrahydro-1,3,4,6-tetrakis-(hydroxymethyl) imidazo-[4,5-d] imidazol-2,5(1H,3H)-dion	***5395-50-6*** 226-408-0	Skin Sens.1 Aquatic Chronic. 2	H317 H411	GHS07 GHS09 Wng	H317 H411	
BHF	Benzylalkohol-mono(poly)-hemiformal (Benzyloxy-methanol)	***14548-60-8*** 238-588-8	Acute Tox. 4 Acute Tox. 4 Eye Irrit. 1 STOT SE 3 Skin Irrit. 2	H312 H302 H318 H335 H315	GHS 05 GHS 07	H 312 H 302 H 318 H 335 H 315	
DMDMH	1,3-Bis-(hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-imid-azolidin-2,4-dion	***6440-58-0*** 229-222-8	Keine harmonisierten Angaben in CLP. SDB				

vsi-schmierstoffe.de

None of them are classified as CMR!

Advice from Suppliers

vsi-schmierstoffe.de

Einsatz und Anwendung								Hinweise	
Wirkstoff	Wirkung			Herstellerempfehlungen mit Konzentration der Wirkstoffe [%] *[berechneter Gehalt Gesamtformaldehyd [ppm]]*			Analysen-methode (nach Wasserdampf-destillation)	Verhalten im KSS	Bemerkungen
	Bakterien	Pilze	Algen	Vor-Konzentrat	Präventiv konservierung wg-KSS	Stoß-(Notfälle) wg-KSS			
EGForm (EDDM)	+++	+	+	1-3	Bevorzugt in Kombi-Produkten		Photometer, HPLC	Geruchs-intensiv	
HHT	+++	+	-	2-3	0,15 *615*	0,2 *820*	Photometer, HPLC	Erhöht pH-Wert	Bei > 0,1 % besteht Sensibilisierungs-potential. Nicht einsetzen in Bereichen, in denen Mitarbeiter bereits sensibilisiert sind. Schwerpunkteinsatz als Bakterizid.
MBO	+++	+	-	2-3	0,1 - 0,15 *480-720*	0,15 - 0,2 *720-960*	Photometer, GC, HPLC	Erhöht pH-Wert, Geruchs-intensiv	
HPT	+++	-	-	2-3	0,15 *420*	0,3 *840*	Photometer, HPLC	Erhöht pH-Wert. Geruchs-intensiv	Bei > 1 % besteht Sensibilisierungspotential. Nicht einsetzen in Bereichen, in denen Mitarbeiter bereits sensibilisiert sind. Schwerpunkteinsatz als Bakterizid.
TMAD	+	-	-	2-3	Bevorzugt in Kombi-Produkten		Photometer, HPLC	geruchlos und schaumfrei	Reaktionsträger als andere N-Formale, Einsatz nur in Kombiprodukten. Bestimmung des Formaldehydgehaltes täuscht zu hohe Wirksamkeit vor
BHF	+++	+	-.	1,5-3	0,1 - 0,2 *220-440*	0,15 - 0,2 *440-660*	Photometer, HPLC	Senkt pH-Wert ab, sehr geruchs-intensiv	
DMDMH	++	-	k.A.	1,5 - 3	0,15 - 0,3 *480-960*	k.A.	Photometer, HPLC	Senkt pH-Wert ab.	

If the …

vsi-schmierstoffe.de

Suppliers recommendation with concentration of acitve substances (%)

is not exceeded, the

Calculated amount of total formaldyhde (ppm)

Cannot exceed the threshold limit 0,1% (=1000ppm) for labeling.

Advice from Suppliers

vsi-schmierstoffe.de

Einsatz und Anwendung								Hinweise	
Wirkstoff	Wirkung			Herstellerempfehlungen mit Konzentration der Wirkstoffe [%] *[berechneter Gehalt Gesamtformaldehyd [ppm]]*			Analysen-methode (nach Wasserdampf-destillation)	Verhalten im KSS	Bemerkungen
	Bakterien	Pilze	Algen	Vor-Konzentrat	Präventiv konservierung wg-KSS	Stoß-(Notfälle) wg-KSS			
EGForm (EDDM)	+++	+	+	1-3	Bevorzugt in Kombi-Produkten		Photometer, HPLC	Geruchs-intensiv	
HHT	+++	+	-	2-3	0,15 *615*	0,2 *820*	Photometer, HPLC	Erhöht pH-Wert	Bei > 0,1 % besteht Sensibilisierungs-potential. Nicht einsetzen in Bereichen, in denen Mitarbeiter bereits sensibilisiert sind. Schwerpunkteinsatz als Bakterizid.
MBO	+++	+	-	2-3	0,1 - 0,15 *480-720*	0,15 - 0,2 *720-960*	Photometer, GC, HPLC	Erhöht pH-Wert, Geruchs-intensiv	
HPT	+++	-	-	2-3	0,15 *420*	0,3 *840*	Photometer, HPLC	Erhöht pH-Wert. Geruchs-intensiv	Bei > 1 % besteht Sensibilisierungspotential. Nicht einsetzen in Bereichen, in denen Mitarbeiter bereits sensibilisiert sind. Schwerpunkteinsatz als Bakterizid.
TMAD	+	-	-	2-3	Bevorzugt in Kombi-Produkten		Photometer, HPLC	geruchlos und schaumfrei	Reaktionsträger als andere N-Formale, Einsatz nur in Kombiprodukten. Bestimmung des Formaldehydgehaltes täuscht zu hohe Wirksamkeit vor
BHF	+++	+	-.	1,5-3	0,1 - 0,2 *220-440*	0,15 - 0,2 *440-660*	Photometer, HPLC	Senkt pH-Wert ab, sehr geruchs-intensiv	
DMDMH	++	-	k.A.	1,5 - 3	0,15 - 0,3 *480-960*	k.A.	Photometer, HPLC	Senkt pH-Wert ab.	

Biocide products and formaldeyde content

vsi-schmierstoffe.de

- In line with the Biocide directive and the dossier for authorisation, manufacturers publish acitve substance(s), effects and contaminations.
- End users clearified, that biocide products with more than 0.1% formaldeyde are unacceptable.

MWF and Formaldehyde content

vsi-schmierstoffe.de

Probe Nr.	Bor	Mineral öl/ Ester	Prim. Amine [%]	Tert. Amine [%]	Wasser [%]	Typ N-Formal [%]	Typ O-Formal [%]	^{13}C-NMR - Gehalt Formaldehyd-Hydrat
1	-	x	8 - 10	10 - 12	20 - 25	MBO/Triazin ca. 2	-	< a.B.
2	x	x	13 - 15	-	20 - 25	MBO/Triazin ca. 2	EGForm ca. 1	< a.B.
3	-	x	-	1 - 2	Spuren	MBO ca. 1	EGForm ca. 2	< 0,1 %
4	x	x	9 - 11	7 - 10	15 - 20	N-Formal ca. 3	-	< a.B.
5	-	x	-	-	10 - 15	DMDMH 1,5	-	< 0,1 %
6	-	x	5 - 10	5 - 10	15 - 20	-	EGForm 2,8	< a.B.
7	-	-	-	-	40 - 45	MBO 2,5	-	< a.B.
8	x	-	6 - 10	15 - 20	25 - 30	N-Formal ca. 2	-	< a.B.
9	-	-	5 - 7	23 - 26	40 - 45	MBO 3	-	< a.B.
10	x	x	3 - 5	5 - 8	20 - 25	-	EGForm 2,5	< a.B.

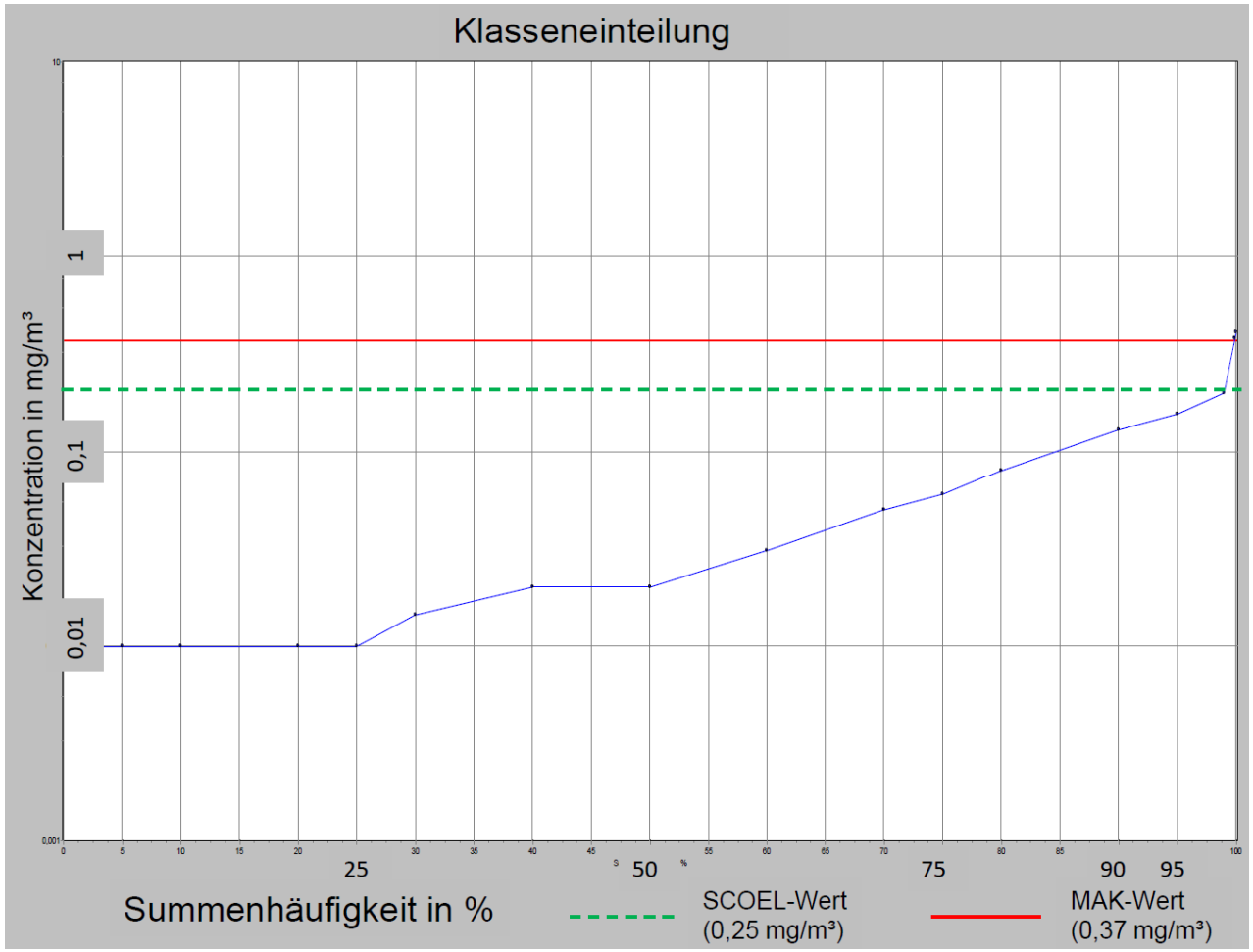
vsi-schmierstoffe.de

There are MWF concentrates containing FAR with a formaldyde concentration < 0.1%

We recommend end users to get a written confirmation of the MWF supplier.

Formaldyde in the air of machine shops…
Result of 335 measurements

vsi-schmierstoffe.de



More than 95% of all measure-ments are well below the german MAK and the proposed SCOEL limit of 0,2ppm

vsi-schmierstoffe.de

http://www.dguv.de/medien/fb-holzundmetall/publikationen/infoblaetter/infobl_deutsch/029_hh-formaldehyd.pdf

DGUV
Fachbereich Holz und Metall
Berufsgenossenschaft
Holz und Metall

DGUV-Information

Formaldehyd und -depotstoffe

Handlungshilfe zur Gefährdungsbeurteilung für KSS-Anwender

Entwurf 07/2014 FB HM-029

Die Durchführung einer Gefährdungsbeurteilung nach Gefahrstoffverordnung [1] stellt hohe Anforderungen an die Fachkunde beauftragter Personen. Besonders komplex stellt sich die Abarbeitung dar, wenn

- sich Einstufung und Kennzeichnung nicht nur durch den Wirkstoff (= Formaldehyd-Depotstoff, FAD), sondern auch auf Basis von Verunreinigungen und nicht umgesetztem Ausgangsmaterial (= Formaldehyd) von Zubereitungen/Gemischen ergeben,
- sich die Zusammensetzung durch Verdünnung (bestimmungsgemäß) und Abbau (teilweise nicht bestimmungsgemäß, z.B. durch zu niedrigen pH-Wert) im Gebrauch ändert,
- eine Neueinstufung von Formaldehyd in C1B

Inhaltsverzeichnis

1 Eigenschaften von Formaldehyd

2 Eigenschaften von Formaldehyd-Depotstoffen

3 Luftgrenzwerte, Expositionssituation

4 Analytik von Formaldehyd im KSS

5 Gefährdungsbeurteilung bei ausgewählten Tätigkeiten, Schutzmaßnahmen

Summary

vsi-schmierstoffe.de

- No classification of FAR Biocide products as „CMR 1B“ according to BPD
- No classification of FAR containing MWF as „CMR 1B“

- If the intended use an application is respected (section 5 of the DGUV document as well as guidance from biocide suppliers):
  - No exceeding of the 0.1% limit for formaldeyhde in the
  - Use of FAR containing and/or FAR post treated MWF
  - No obligation to measure the formaldeyde content in the air

vsi-schmierstoffe.de

Thank you for listening. Questions?