

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 656 332 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94203118.8**

51 Int. Cl.⁸: **C06C 7/00, C06B 33/14**

22 Anmeldetag: **27.10.94**

30 Priorität: **09.11.93 CH 3360/93**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.06.95 Patentblatt 95/23

54 Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

71 Anmelder: **Schweizerische
Eidgenossenschaft vertreten durch die Eidg.
Munitionsfabrik Thun der Gruppe für
Rüstungsdienste
Allmendstrasse 74
CH-3602 Thun (CH)**

72 Erfinder: **Rauber, Walter
Spiezstrasse 27
CH-3645 Gwatt (CH)**
Erfinder: **Tobler, Markus
Untere Rebzelg 14
CH-3136 Seftigen (CH)**

74 Vertreter: **Frauenknecht, Alois J. et al
c/o PPS Polyvalent Patent Service AG,
Mellingerstrasse 1
CH-5400 Baden (CH)**

54 **Perkussionszündsatz für Handfeuerwaffen, Verfahren zu seiner Herstellung sowie dessen Verwendung.**

57 Die Erfindung betrifft einen Perkussionszündsatz für Handfeuerwaffen, wobei der Zündsatz aus einem Sondermetall wie Zirconium als Reduktionsmittel und einem Gemisch von Sauerstoffträgern mit verschiedenen hohen Oxidationspotentialen als Oxidationsmittel besteht.

Das bevorzugte Herstellungsverfahren beruht auf einem Ausspülen des zur temporären Phlegmatisierung dienenden Wassers durch ein organisches Lösungsmittel.

Bevorzugt wird der Zündsatz in patronierten, kleinkalibrigen Handfeuerwaffen verwendet, welche übungshalber in zahlreichen geschlossenen Schiesskellern zum Einsatz gelangen.

EP 0 656 332 A1

Die Erfindung betrifft einen Perkussionszündsatz zur Initiierung einer Treibladung in einer Handfeuerwaffe, wobei der Zündsatz aus wenigstens je einem Reduktions- und Oxidationsmittel besteht und wenigstens ein Bindemittel enthält, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie eine Verwendung des Zündsatzes.

5 Die im Oberbegriff genannte Treibladung entspricht den ebenfalls üblichen Bezeichnungen "Schießpulver" (engl. powder, gun propellant) oder Treibmittel, könnte aber auch ein pyrotechnischer Satz sein.

Aus der AT -PS- 370 403 sind Zünd- und Anzündsätze gemäss dem Oberbegriff bekannt, welche Schwermetallsalze von aromatischen Nitroverbindungen enthalten. Solche Zündsätze entwickeln gesundheitsschädliche Gase, vor allem wenn sie in geschlossenen Räumen zu Übungszwecken verwendet werden.

10 Andere, aus dem Stand der Technik bekannte, Initialsprengstoffe enthalten toxische Schwermetalle wie Antimon, Barium, Blei, Quecksilber und dgl. sind heute wegen ihren Emissionen und Rückständen in Schiessanlagen nicht mehr erwünscht. Dies gilt auch für zinkhaltige pyrotechnische Elemente. Andererseits sind für diesen Zweck bekannte organische Stickstoffverbindungen wie Diazoverbindungen, Triazole, Tetrazole oder dgl. ihrer karzinogenen Eigenschaften wegen nicht unbedenklich. Dies trifft sowohl auf den

15 Zündstoff als auch auf seine Zersetzungsprodukte zu. Aufgabe der Erfindung ist es, einen schadstofffreien Zündsatz zu schaffen und ohne Ereignisse herzustellen, der frei ist von schädlichen Emissionen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass im Zündsatz

- das Reduktionsmittel aus einem pulverförmigen, aktivierten Sondermetall und
- 20 - das Oxidationsmittel aus zwei Sauerstoffträgern mit verschiedenen hohen Oxidationspotentialen besteht und dass
- dieser Zündsatz mit wenigstens einem Sekundärsprengstoff und einem Bindemittel kombiniert ist.

Unter dem in Patentanspruch aufgeführten Sekundärsprengstoff wird ein bei seiner Deflagration energieliefernde Sprengstoff verstanden.

25 Ein wesentlicher Vorteil der Erfindung besteht darin, dass Reduktionsmittel und Oxidationsmittel ausschliesslich aus anorganischen Verbindungen bestehen. Ihre Reaktionsprodukte sind daher im Gegensatz zu nach dem Stande der Technik nicht karzinogen.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen Perkussionszündsatzes besteht darin, dass aktiviertes und temporär phlegmatisiertes Zirconiumpulver mit einem organischen Lösungsmittel gespült wird und dass dieses anschliessend mit den übrigen Komponenten gemischt, geknetet, getrocknet und zu einem Zündelement verpresst wird.

In abhängigen Ansprüchen werden bevorzugte Weiterentwicklungen des Erfindungsgegenstandes beansprucht.

35 Besonders bewährt hat sich als Reduktionsmittel nach Anspruch 2, das pulverisierte, aktivierte Sondermetall Zirconium.

Als Oxidationsmittel mit höherem Reaktionspotential ist Mangandioxid gemäss Anspruch 3 bestens geeignet; es ist zudem sehr wirtschaftlich. Handelsübliches, aktiviertes Mangandioxid, ist sehr reaktionsfreudig und sorgt für eine gute Verbrennung des insbesondere als Sondermetall verwendeten Zirconiums; es wird dabei selbst zu metallischem Mangan reduziert.

40 Als Sauerstoffträger mit niedrigerem Reaktionspotential hat sich gemäss Anspruch 4 Kaliumnitrat bestens bewährt. Sein Oxidationspotential ist, wie angeführt, um einiges tiefer als das des Mangandioxids, somit gibt es seinen Sauerstoff erst frei, wenn eine gewisse Energie aus der Reaktion des Zirconiums mit dem Mangandioxid aufgebaut ist.

50 Nitrierte aliphatische Polyalkohole nach Anspruch 5, sind als Sekundärsprengstoffe für einen von Schadstoffen freien Zündsatz geeignet, da sie lediglich zu Kohlenstoffdioxid, Stickstoff oder Stickoxiden verbrennen.

Pentaerythrittrinitrat, nach Anspruch 6, auch als Nitropenta oder PETN bekannt, wurde als Sekundärsprengstoff bevorzugt evaluiert.

55 Isopropanol und Aerosil, bilden im erweiterten Sinn das Bindemittel nach Anspruch 7. Dieses Bindemittel-Gemisch bildet einen pastösen Teig, welcher sich vorzüglich als Träger-Medium für das als Sondermetall bevorzugte Zirconium und die Oxidationsmittel eignet.

Das gemäss Anspruch 8 verwendete Aerosil könnte zwar eine Reibzündung bewirken, Versuche zeigen jedoch eindeutig, dass der erfindungsgemässe Zündsatz bereits durch Schlag gezündet wird.

Bewährt hat sich im Verfahren nach Anspruch 9 ein mehrmaliges Durchspülen des handelsüblichen, mit Wasser phlegmatisiertem, Zirconiumpulver mittels einem organischen Lösungsmittels, vorzugsweise Isopropanol, welches das Wasser physikalisch verdrängt.

Im weiteren wird die Zündsatzmasse nur soweit getrocknet, bis sie pastös ist und wird danach in an sich bekannter Weise auf ein vorbereitetes Substrat aufgetragen und darauf verpresst, sodass ein Zündele-

ment entsteht.

Eine hygienisch und wirtschaftlich besonders interessante Verwendung des schadstofffreien Zündsatzes ist in Anspruch 10 erwähnt.

Das erfindungsgemäss als Reduktionsmittel verwendete Zirconiumpulver (Spezifikation CX) weist folgende Charakteristika auf:

- Schüttdichte	1,25 g/cm ³
- Zündpunkt	180° C ± 10° C
- Brennzeit	7 ± 3 s/50 cm
- Korngrösse 100%	< 40 µm
- Korngrösse nach Blaine	1,7 µm ± 0,2 µm
- Spez. Oberfläche	1,8 m ² /g
- Oxidationswert	30,5 % ± 0,5 % (Gewichtszunahme bei der Verbrennung)

15

Das verwendete Zirconiumpulver ist an sich bekannt; es wird bisher in der Pyrotechnik verwendet zur Herstellung von reaktionsfähigen Zündmassen sowie in der Fertigung von Fotoblitzwürfeln.

Der Ablauf des Zündvorganges unter Verwendung des Zündsatzes gemäss der Erfindung kann wie nachfolgend beschrieben dargestellt werden:

20 Aktivierete Formen von Zirconium (Zirconium mit erhöhter Porosität der Oberfläche durch Oberflächenbehandlung; beispielsweise durch Wasserstoffdotierung) entzünden sich unter geringer Energieeinwirkung; mechanisch (Schlag, Reibung) oder thermisch (beispielsweise Joule'sche Wärme).

Die notwendige Entzündungstemperatur liegt zwischen 180° C und 280° C. Der für die Reaktion notwendige Sauerstoff wird primär (schnell) aus dem Mangandioxid entnommen. Mit dem Kaliumnitrat steht ein weiterer Sauerstoffträger zur Verfügung, der den Druckaufbau derart unterstützt, dass dieser energiemässig die Voraussetzung zur Initiierung des Sekundärsprengstoffes erfüllt. Dieser deflagriert und wirkt als weiterer Energielieferant in der Zündkette.

Überraschenderweise lassen sich auch bei Abwesenheit eines üblichen Initialsprengstoffes mit dem oben beschriebenen Zündsatz, ohne Verlust an Brisanz, hinreichende Spitzendrücke erreichen:

30 - Zündsatz konventioneller Art (auf Basis Bleitriazinat):

$P_{\max} = 100$ bis 120 bar.

- Schadstofffreier Zündsatz (gemäss der Erfindung frei von Initialsprengstoff):

$P_{\max} = 70$ bis 75 bar.

Gemessen wurden die Drücke in einer notorisch bekannten Druckbombe.

35 Ballistische Schiessversuche haben zudem gezeigt, dass in einer Pistole vom Kaliber 9 mm, der erfindungsgemässe Zündsatz alle an die Waffe und Munition gestellten Forderungen erfüllt. Da die Verweilzeit des Geschosses im Lauf leicht steigt, kann der Druck der Pulververbrennungsgase besser ausgenützt werden. Es wurden reproduzierbare Mündungsgeschwindigkeiten um 366 m/s gemessen; diese sind praktisch identisch mit denjenigen, die mit dem konventionellen, bleihaltigen Zündsatz erreicht werden.

40 Als geeignete Zusammensetzungen für den Zündsatz haben sich folgende erwiesen:

Mangan-IV-oxid von 40,0 bis 50,0 Gew.%, Zirconium in Form des aktivierten Pulvers von 17,0 bis 23,0 Gew.%, Pentaerythrittetranitrat (Nitropenta) von 13,0 bis 17,0 Gew.%, Kaliumnitrat von 17,0 bis 23,0 Gew.% und Aerosil von 0,4 bis 0,6 Gew.%.

Die beste Wirkung zeigt ein Perkussionszündsatz mit den Mischungsanteilen:

45 Mangandioxid 44,5 Gew.%, Zirconium 20,0 Gew.%, Pentaerythrittetranitrat (Nitropenta) 15,0 Gew.%, Kaliumnitrat 20,0 Gew.% und Aerosil 0,5 Gew.%.

Die Bestandteile dieser Komposition sind an sich bekannt und handelsüblich.

In einigen Fällen empfiehlt sich eine sichere Aufarbeitung des Sondermetalles wie sie nachfolgend beispielsweise beschrieben wird:

50 Es soll bei der Bereitung des pulverförmigen, aktivierten Zirconiumpulvers insbesondere darauf geachtet werden, dass das vorzugsweise von der Fa. DEGUSSA AG, Hanau, DE, mit ca. 30 % Wasserinhalt lieferbare Produkt (aktivierete Form durch Steigerung der Porosität der Oberfläche) stets befeuchtet bleibt. Wie oben bereits beschrieben, muss, falls auf organischer Basis gearbeitet werden soll, der Wasseranteil des Zirconiumpulvers durch einen aliphatischen Alkohol, wie Isopropanol verdrängt werden.

55 Pentaerythrittetranitrat (Nitropenta) wird insbesondere wegen seiner hohen Initiierfreudigkeit verwendet. Das Produkt wird in Wasser mittels Kugelmühle auf eine Korngrösse von max. 500 µm vermahlen. Das Mahlgut wird dann nass auf Siebe aufgebracht, mit Wasser durchgespült und die Fraktion von 125 bis 250 µm aufgefangen. Vor der Weiterverwendung ist das Produkt im Trockenschrank (45 bis 50° C, 150 mbar)

zu trocknen.

Anstelle von Pentaerythritetranitrat können auch andere Sekundärsprengstoffe, aber auch geeignete Treibladungen wie zB. solche aus nitrierten Alkoholen und nitriertem Äther, wie Nitroglyzerin, Nitroglykol verwendet werden.

5 Das Kaliumnitrat wird zweckmässigerweise trocken in der Kugelmühle gemahlen und durch Siebung wird eine Korngrösse von max. 250 µm ausgelesen. Die Luftfeuchtigkeit soll dabei 40 bis 70 % betragen. Zu trockene Luft (Luftfeuchtigkeit von weniger als 40 %) führt zu einer starken Staubentwicklung, zu feuchte Luft (Luftfeuchtigkeit von mehr als 70 %) führt zu unerwünschter Knollenbildung im gemahlene Kaliumnitrat. Danach ist das gemahlene Gut bis zu seiner Verwendung in dicht verschlossenen Gebinden zu halten.

10 Die anderen Bestandteile des vorstehend beschriebenen Zündsatzes können direkt in der kommerziell zugänglichen Form eingesetzt werden. Eine Durchsicht der einschlägigen Literatur ergibt, dass alle Bestandteile des Zündelementes als toxikologisch unbedenklich angesehen werden dürfen.

Das nachfolgende Vermischen erfolgt in einem Mischgefäss mittels Knetmaschine oder Rührwerk zu einer streichbaren pastösen Masse. Das so erhaltene Gemisch wird dem Zündsatz hinzugefügt.

15 Die Herstellung der Zündelemente, insbesondere der Zündkapsel unter Verwendung des hier beschriebenen Zündsatzes erfolgt danach auf notorisch bekannte, konventionelle Art.

Die beispielsweise mit dem aktivierten Sondermetall Zirconium realisierten Zündsätze könnten durch andere, ebenfalls aktivierte Sondermetalle mit entsprechend angepassten Sauerstoffträgern ersetzt werden.

20 Denkbar ist zudem ein Einsatz des Erfindungsgegenstandes in Verbindung mit pyrotechnischen Sätzen, wie Signalpatronen und -Raketen.

Patentansprüche

- 25 1. Perkussionszündsatz zur Initiierung einer Treibladung in einer Handfeuerwaffe, wobei der Zündsatz aus wenigstens je einem Reduktions- und Oxidationsmittel besteht und wenigstens ein Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass im Zündsatz
 - das Reduktionsmittel aus einem pulverförmigen, aktivierten Sondermetall und
 - das Oxidationsmittel aus zwei Sauerstoffträgern mit verschiedenen hohen Oxidationspotentialen besteht
 - 30 und dass
 - dieser Zündsatz mit wenigstens einem Sekundärsprengstoff und einem Bindemittel kombiniert ist.
2. Perkussionszündsatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Sondermetall Zirconium ist.
- 35 3. Perkussionszündsatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoffträger mit dem höheren Oxidationspotential Mangandioxid ist.
4. Perkussionszündsatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoffträger mit dem niedrigeren Oxidationspotential Kaliumnitrat ist.
- 40 5. Perkussionszündsatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sekundärsprengstoff einen nitrierten aliphatischen Polyalkohol enthält.
- 45 6. Perkussionszündsatz nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Sekundärsprengstoff Pentaerythritetranitrat enthält.
7. Perkussionszündsatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel Isopropanol und Aerosil ist.
- 50 8. Perkussionszündsatz nach den Ansprüchen 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass dieser in einem getrockneten Zustand folgende Mischungsanteile aufweist:

55

EP 0 656 332 A1

Mangandioxid	40 bis 50 Gew. %
Zirconium	17 bis 23 Gew. %
Pentaerythrittetranitrat	13 bis 17 Gew. %
Kaliumnitrat	17 bis 23 Gew. %
Aerosil	0,4 bis 0,6 Gew. %

5

10 **9.** Verfahren zur Herstellung eines Perkussionszündsatzes nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass aktiviertes und temporär phlegmatisiertes Zirconiumpulver mit einem organischen Lösungsmittel gespült wird und dass dieses anschliessend mit den übrigen Komponenten gemischt, geknetet, getrocknet und zu einem Zündelement gepresst wird.

15 **10.** Verwendung des Perkussionszündsatzes nach den Ansprüchen 1 bis 8 für kleinkalibrige, patronierte Munition.

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE-A-32 43 425 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.)	1, 2, 5, 6, 10	C06C7/00 C06B33/14
Y	* Ansprüche *	9	
X	EP-A-0 031 045 (DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT) * Seite 4, Zeile 27 - Seite 6, Zeile 31; Ansprüche *	1, 2, 5, 6, 10	
Y	US-A-3 275 484 (D.S. FOOTE ET AL.) * Spalte 3, Zeile 21 - Zeile 32; Ansprüche *	1, 2, 5, 6, 9, 10	
Y	US-A-2 970 047 (T.Q. CICCONE) * Spalte 4, Zeile 33 - Zeile 40; Ansprüche *	1, 2, 5, 6, 9, 10	
Y	US-A-3 291 665 (C.H. JACKSON) * Spalte 1, Zeile 58 - Spalte 2, Zeile 15; Ansprüche *	9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C06C C06B
A	WO-A-93 11089 (W.C. HADDEN ET AL.) * Seite 9, Zeile 4 - Zeile 26 * * Seite 13, Zeile 25 - Zeile 36 *	7	
A	DE-B-12 43 067 (INDUSTRIE-WERKE KARLSRUHE AKTIENGESELLSCHAFT)		
A	US-A-4 522 665 (D.N. YATES, JR. ET AL.)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	27. Februar 1995	Schut, R	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			