



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 528 051 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.05.2005 Patentblatt 2005/18

(51) Int Cl.7: **C06B 23/00, F42B 5/16**

(21) Anmeldenummer: **04102902.6**

(22) Anmeldetag: **23.06.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(72) Erfinder: **Buchholz, Dr. Norbert**
24116 Kiel (DE)

(74) Vertreter: **Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos**
Patentanwälte,
Brucknerstrasse 20
40593 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **27.10.2003 DE 10350024**

(71) Anmelder: **METALLWERK ELISENHÜTTE GmbH**
D-56377 Nassau/Lahn (DE)

(54) **Patrone mit nachweisrelevanter Dotierung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Treibladungspulver für Geschossmunition, bzw. eine Patrone für Schusswaffen sowie ein Verfahren zur Herstellung von Treibladungspulver. Die Zusammensetzung einer Patrone bzw. des Treibladungspulvers ist maßgeblich für die kriminaltechnische Rekonstruktion des Schusses geschehens beispielsweise im Hinblick auf Schussentfernung und Feststellung des Schützen. Dazu dienen u.a. rasterelektronenmikroskopische und röntgenfluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an den auffindbaren Schmauchrückständen, Ein Nachweis gelingt mit der erfindungsgemäßen Treibladungszusammensetzung besonders leicht, da bei Schussabgabe das Dotierungsmaterial eine Emission von Teilchen bewirkt, die eine Zusammensetzung aufweisen, die in der Umwelt weitgehend nicht vorkommen. Eine zusätzlich oder alternativ den Nachweis verbessernde Wirkung er-

gibt sich daraus, dass die intensitätsstärkste Linie im Röntgenfluoreszenzspektrum zwischen 1 keV und 15keV des anspruchsgemäßen Dotierungsmaterials signifikant im Spektrum hervortritt und diese nicht von Linien anderer in der Natur häufig vorkommender Elemente überlagert wird. Ferner wird durch Zusatz von Polymer im Dotierungsmaterial ein Entmischen von Dotierungsmaterial und Treibladungspulver aufgrund unterschiedlicher spezifischer Gewichte vermieden. Dadurch wird erreicht, dass die Schmauchspuren und die zugehörigen Partikelverteilungen für das Treibladungsgemisch spezifisch werden und die einzelne Geschossmunition in Bezug auf die vorgenannten Untersuchungen nur unwesentlich differiert, d.h. es wird bei jedem Abschuss eine im Wesentlichen übereinstimmende Partikelemission erreicht.

EP 1 528 051 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Treibladungspulver für Geschossmunition, bzw. eine Patrone für Schusswaffen sowie ein Verfahren zur Herstellung von Treibladungspulver. Die Zusammensetzung einer Patrone bzw. des Treibladungspulvers ist maßgeblich für die kriminaltechnische Rekonstruktion des Schussgeschehens beispielsweise im Hinblick auf Schussentfernung und Feststellung des Schützen. Dazu dienen u.a. Rasterelektronenmikroskopische und Röntgenfluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an den auffindbaren Schmauchrückständen. Diese erlauben neben der verfeinerten optischen Analyse der Geschosspuren auch eine Aussage über die genaue chemische Zusammensetzung des Schmauchs, der beim Schuss in minimaler Menge ausgeworfen wird. Je nach Munitionsart unterscheiden sich diese Gemische. Nur die Analyse der spezifischen Komposition erlaubt eine genaue Zuordnung. Dies ist vor allem in Fällen entscheidend, bei denen die Tatwaffe nicht sichergestellt werden kann. Die unterschiedlichen Stoffkomponenten des Schmauchs sind im jeweiligen Anzündsatz der Munition vorhanden. Munitionsreste in Form von Schmauchspuren liefern Indizien für den Täterkreis.

[0002] Das Rasterelektronenmikroskop (REM) entwickelte sich demzufolge in der Kriminaltechnik zum Routinegerät. Wegen seiner hohen, vieltausendfachen Vergrößerung und der sehr hohen Tiefenschärfe liefert es aussagekräftige Abbildungen von kleinsten Spuren bis in den Submikrometer-Bereich. Durch die Verbindung des REM mit der energiedispersiven Röntgen-Mikroanalyse (EDX) ist es das geeignete Instrument, um die chemischen Bestandteile einer Spur bis in den Picogramm-Bereich zu bestimmen. Im Hochvakuum wird ein Elektronenstrahl erzeugt und fein fokussiert rasterförmig über das Untersuchungsobjekt geführt. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Objekt erzeugt eine Reihe von Signalen wie z. B. reflektierte Elektronen, Sekundärelektronen, charakteristische Röntgenstrahlung, sichtbares Licht, Infrarotstrahlung, elektrischen Strom, Wärmestrahlung. Diese Signale werden mit geeigneten Detektoren aufgefangen und elektronisch zu Abbildungen und Spektren verarbeitet. Eine solche Abbildung zeigt die Morphologie der Oberfläche unter Ausnutzung verschiedener Bereiche des elektromagnetischen Spektrums, die Spektroskopie der charakteristischen Röntgenstrahlung liefert Informationen über die elementare Zusammensetzung der Probe. Es ist eine Bildauflösung von wenigen Nanometern erreichbar, die kleinste nachweisbare Masse eines chemischen Elements beträgt weniger als ein Millionstel Mikrogramm.

[0003] Bei bekannter bleihaltiger Munition entstehen beim Abschuss durch den Abbrand des Zündelementes oder gegebenenfalls durch das Abdampfen von Blei aus dem Geschosshock bleihaltige Schmauchspuren, die aufgrund des Bleigehalts leicht nachzuweisen sind. Bei

schadstoffarmer bzw. bleifreier Munition ist der Nachweis nachteilig schwieriger bzw. nicht eindeutig möglich.

[0004] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Treibladungspulver bzw. eine Patrone sowie ein Verfahren zu schaffen, bei der die Nachweisbedingungen in Schmauchrückständen verbessert sind.

[0005] Diese Aufgabe wird durch eine gattungsgemäße Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 bzw. 10 sowie durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 2 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0006] Das anspruchsgemäße Treibladungspulver weist Dotierungsmaterial auf. Beispielsweise handelt es sich bei dem Treibladungspulver um Nitrozellulosepulver. Es wird beispielsweise in einer Patrone verwendet und dient bei schnellem Abbrennen und dem dadurch entstehenden Staudruck zur Beschleunigung des Geschosses. Das Dotierungsmaterial bewirkt bei Schussabgabe eine Emission von Teilchen, die eine Zusammensetzung aufweisen, die in der Umwelt weitgehend nicht vorkommen. Im Gegensatz hierzu kommen beispielsweise Kupfer und Zinn auch als Bestandteil in Legierungen häufig in technisch orientierter Umwelt vor. Damit können diese Emissionen der so dotierten Geschossmunition als spezifisch eingestuft werden, da eine für die Geschossmunition charakteristische partikuläre Teilchenemission bewirkt wird. In einer alternativen bzw. zusätzlichen Ausgestaltung der Erfindung tritt im Röntgenfluoreszenzspektrum des Dotierungsmaterials einer der drei intensivitätsstärksten Linien zwischen 1 keV und 15keV signifikant im Spektrum hervor. Ein signifikantes Hervortreten liegt beispielsweise dann vor, wenn diese Linie nicht von Linien anderer in der Natur häufig vorkommender Elemente überlagert wird. Dadurch können die Schmauchspuren aufgrund der erfindungsgemäßen Zusammensetzung des Treibladungspulvers leicht nachgewiesen werden. Durch die oben genannten Eigenschaften verbessern diese einzeln oder gemeinsam die Nachweisbedingungen in Schmauchrückständen im Sinne der Aufgabe der Erfindung.

[0007] In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist das Dotierungsmaterial galliumhaltig. Dadurch wird erreicht, dass einerseits bei einer Schussabgabe mit einer mit dem erfindungsgemäßen Material dotierten Patrone eine nicht in der Umwelt naturgemäß vorkommende, d.h. für die oben genannte Patrone spezifische, partikuläre Elementenkombination emittiert wird. Andererseits kann durch die sehr charakteristische Röntgenstrahlung im Fluoreszenzspektrum bei 9,2429 keV, welches nicht durch Röntgenlinien anderer, in der Natur vorkommender Elemente überlagert wird, der Nachweis durch energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse (EDX) leicht erfolgen. Ferner ist Gallium ein für die Natur und den Menschen unschädliches Element, so dass sich der Schadstoffgehalt der Treibladung durch das Dotierungsmaterial nicht erhöht, sofern er überhaupt noch vorhanden ist.

[0008] Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung sieht ein kupferhaltiges Dotierungsmaterial vor. Dadurch wird erreicht, dass das Dotierungsmaterial in nasschemischer Analyse besonders leicht nachgewiesen werden kann. Kupfer kann mit den Nachweisreagenzien Chlorindanzon und Zincon mit gut erkennbarem Farbumschlag nachgewiesen werden. Ein Nachweis gelingt so unter den für Schmauchrückstände üblichen Nachweisbedingungen, beispielsweise direkter Nachweis auf Folie und Filterpapier.

[0009] Ferner sind in einer Ausführungsform stabilisierende Elemente im Dotierungsmaterial vorgesehen. Dadurch wird beispielsweise erreicht, dass signifikant fluoreszierende, aber sehr reaktive Elemente gebunden werden um so beispielsweise keine schädliche Reaktion mit der Patronenhülse eingehen zu können. So ist Gallium bei Verwendung als Dotierungsmaterial aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes schwer handhabbar. Darüber hinaus wirkt es sehr stark legierungsbildend und neigt dazu schädlich auf die meist aus Messing bestehende Hülse der Geschossmunition einzuwirken. Ferner scheidet sich Gallium nach dem Abschuss der Munition aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes nicht in partikulärer Form sondern als Schwaden auf den benachbarten Objekten ab und ist daher schlecht in der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung festzustellen. Diese Nachteile werden durch das stabilisierende Element im Dotierungsmaterial vermieden. Beispielsweise kann Kupfer als stabilisierendes Element vorgesehen sein. Eine Legierung aus Gallium und Kupfer kann die vorgenannten Nachteile vermeiden. Ein Massenverhältnis 2:1 von Kupfer zu Gallium ist besonders vorteilhaft,

[0010] Eine weitere Ausgestaltung sieht ein Element mit der Ordnungszahl größer oder gleich 50 als Dotierungsmaterial vor. Dadurch kann der Arbeitsaufwand und die Analysezeiten vorteilhaft reduziert werden. Der Nachweis des Schmauchs erfolgt über die Röntgenmikroanalyse. Das Auffinden der Partikel geschieht hingegen bei der automatischen Partikelsuche im Rasterelektronenmikroskop über den materialkontrastselektiven Rückstredetektor (BSE-Detektor), d.h. über die Elektronendichte. Bei Elementen mit hoher Ordnungszahl ist diese vorteilhaft groß und somit wird die automatische Detektion im REM verbessert. Ferner können über den Materialkontrast die ubiquitären Verunreinigungen wie Eisenoxide (Rost) oder mineralische Bestandteile (Siliziumverbindungen) durch entsprechende Einstellung des Rückstredetektors auf elektronenreiche Elemente bei der Partikelsuche eliminiert werden.

[0011] Beispielsweise handelt es sich dabei um Zinn als Bestandteil des Dotierungsmaterials. Zinn ist metallurgisch leicht handhabbar und darüber hinaus ungiftig.

[0012] Beispielsweise kann eine aus Zinn bestehende Oberflächenbeschichtung der Kupfer-Gallium-Legierung durch Verreiben mit Zinn bei Temperaturen leicht oberhalb dessen Schmelzpunktes erreicht werden. Dabei liegt der Zinnanteil des metallischen Anteils des Do-

tierungsmaterials in der gleichen Größenordnung wie der Galliumanteil.

[0013] Das Dotierungsmaterial weist in einer weiteren Ausführungsform ein Polymer auf, welches an Treibladungspulver, insbesondere an graphitiertem Pulver, haftet. Beispielsweise werden Gallium-Kupfer-Zinn-Legierungspartikel in Polyvinylalkohol in einem Gewichtsverhältnis von 10:1 eingebettet. Durch die Haftung zwischen Treibladungspulver und Polymer kann eine Entmischung im Herstellungsprozess aufgrund des unterschiedlichen spezifischen Gewichtes von Partikeln des Dotierungsmaterials und des Treibladungspulvers verhindert werden. Dadurch wird erreicht, dass die Menge an Dotierungsmaterial in jeder Patrone gleich groß ist und somit die einzelne Geschossmunition in Bezug auf die vorgenannten Untersuchungen nur unwesentlich differiert, d.h. es wird bei jedem Abschuss eine im Wesentlichen übereinstimmende Partikelemission erreicht, was beispielsweise wiederum Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit bei einer Schussentfernungsbestimmung ist.

[0014] In einer weiteren Ausführungsform weist das Dotierungsmaterial ein Polymer auf, welches in Lösungsmittel wenigstens teilweise löslich ist. Beispielsweise ist Polyvinylalkohol in Wasser löslich. Dadurch kann erreicht werden, dass das Polymer durch ein Lösungsmittel, welches bevorzugt kostengünstig und möglichst ungiftig ist, angelöst wird und nach dem Aushärten mit dem Treibladungspulver verklebt. Eine Entmischung bei der technischen Weiterverarbeitung des Treibladungsgemisches kann dadurch in verbesserter Weise vermieden werden.

[0015] Das Dotierungsmaterial weist gemäß einer weiteren Variante der Erfindung vorteilhaft ein Polymer auf, welches in ausgehärteter Form hart und spröde ist. Dadurch ist das Polymer gemeinsam mit dem Dotierungsmaterial vermahlbar und kann somit auch leicht t und in genauen Mengen mit dem Treibladungspulver vermischt werden.

[0016] Das Treibladungspulver kann in allen Formen von Geschossmunition unter den zuvor genannten Vorteilen Verwendung finden. Insbesondere sind Patronen von hand- und Gewehrfeuerwaffen mit dem erfindungsgemäßen Treibladungspulver versehen, um hier vorteilhaft die Anforderungen, die sich aufgrund kriminalistischer Untersuchungen ergeben, zu erfüllen. Vorteilhaft findet das Treibladungspulver Verwendung in Munition vom Kaliber 9mm. Dieses findet weite Verbreitung insbesondere in Armeen und Polizeidiensten. Den Nachteilen, die sich aufgrund der Verwendung von bleifreier bzw. schadstoffarmer Munition hinsichtlich des kriminalistischen Nachweises ergeben, werden durch das erfindungsgemäße Treibladungspulver bzw. die Schusswaffenpatrone aufgehoben.

[0017] Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Treibladungspulver wird in einem ersten Schritt Dotierungsmaterial in einem Polymer, beispielsweise Polyvinylalkohol, eingebettet. Beispielsweise handelt

es sich bei dem Dotierungsmaterial um eine Gallium-Kupfer-Zinn-Legierung. Durch den Gallium-Bestandteil wird erreicht, dass bei einer Schussabgabe mit einer mit dem erfindungsgemäßen Material dotierten Patrone eine nicht in der Umwelt naturgemäß vorkommende, d.h., für die oben genannte Patrone spezifische, partikuläre Elementenkombination emittiert wird und dass durch die sehr charakteristische Röntgenstrahlung im Fluoreszenzspektrum bei 9,2429 keV, welches nicht durch Röntgenlinien anderer, in der Natur vorkommender Elemente überlagert wird, der Nachweis durch energiedispersive Röntgen - Mikroanalyse (EDX) leicht erfolgen kann. Kupfer kann mit den Nachweisreagenzien Chlorindanzon und Zincon mit gut erkennbarem Farbumschlag nachgewiesen werden. Darüber hinaus vermeidet der Kupferbestandteil die Nachteile, die sich gegenüber der Verwendung von reinem Gallium ergeben. Zinn ermöglicht aufgrund seiner hohen Elektronendichte das selektive Auffinden der spezifischen Partikel bei der automatischen Spurensuche im REM in einer Matrix von Verbindungen leichterer Elemente, beispielsweise Siliziumverbindungen, durch entsprechende Einstellung des materialkontrastselektiven Rückstreudetektor (BSE-Detektor). Nach vollständiger Durchtrocknung des Polymers, beispielsweise bei 100°C über 12h, wird in einem zweiten Schritt das Dotierungsmaterial samt Polymer zu Dotierungspulver, beispielsweise in einer Korngröße von $\leq 0,125$ mm, vermahlen. Die Korngröße des Dotierungspulvers ergibt sich aus den Forderungen für die Korngröße der Dotierungslegierung. Sie sollte einerseits möglichst groß sein, um einer Entmischung der Legierung während des Verfeuerungsprozesses entgegenzuwirken und mit den damit größeren und massereicheren Teilchen eine größere Reichweite zu erzielen. Andererseits ist wegen der beabsichtigten und im Folgenden später beschriebenen Haftung des Dotierungspulvers am Treibladungspulver eine unter der Größe eines Treibladungspulverpartikels liegende Dimensionierung des Dotierungspulvers zu bevorzugen. Beispielsweise sind die Treibladungspulverpartikel plättchenförmig und weisen einen Durchmesser von 0,5 mm und eine Höhe von 0,15mm auf. Aufgrund der oben genannten Anforderungen hat sich beispielsweise eine maximale Korngröße von 80 μm für die einzelnen Legierungspartikel und eine Korngröße des Dotierungspulvers als Konglomerat mehrerer Legierungsteilchen von 120 bis 125 μm als vorteilhaft erwiesen, unter anderem weil es sich bei letzterer um die nächst höhere Stufe der handelsüblich erhältlichen Siebgrößen handelt.

[0018] In einem dritten Schritt wird das Treibladungspulver möglichst großflächig aber flächendeckend, d.h., in einer Schichtdicke in der die Bedeckung der Fläche mit Treibladungspulver gerade eine Kontamination des Untergrundes mit Dotierungsmaterial ausschließt, ausgebreitet und mittels eines geeigneten Pulverzerstäubers gleichmäßig mit Dotierungsmaterial bestäubt.

[0019] in einem vierten Schritt wird das Treibladungs-

pulver mit dem Dotierungspulver mit einem Lösungsmittel z.B. Wasser benetzt. Beispielsweise wird das Lösungsmittel zu feinsten Tröpfchen ähnlich dem airbrush-Verfahren zerstäubt.

5 **[0020]** In einem fünften Schritt wird das Treibladungspulver beispielsweise bei Raumtemperatur getrocknet.

[0021] Durch das Lösungsmittel wird der Polymeranteil des Dotierungspulvers angelöst und führt nach dem Trocknen zu einer intensiven Haftung des Dotierungsmaterials am Treibladungspulver, so dass bei der technischen Weiterverarbeitung eine Entmischung nicht mehr möglich ist. Dadurch wird erreicht, dass die Menge an Dotierungsmaterial in jeder Patrone gleich groß ist und somit die einzelne Geschoßmunition in Bezug auf die vorgenannten Untersuchungen nur unwesentlich differiert, d.h., es wird bei jedem Abschuss eine im Wesentlichen übereinstimmende Partikelemission erreicht, was beispielsweise wiederum Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit bei einer Schussentfernungsbestimmung ist.

Patentansprüche

- 25 1. Treibladungspulver für Geschossmunition, welches ein Dotierungsmaterial aufweist, wobei dieses bei Schussabgabe eine Emission von Teilchen bewirkt, die eine Zusammensetzung aufweisen, die in der Umwelt weitgehend nicht vorkommen und / oder einer der drei intensitätsstärksten Linien im Röntgenfluoreszenzspektrum zwischen 1keV und 15keV des Dotierungsmaterials signifikant im Spektrum hervortritt.
- 30 2. Treibladungspulver für Geschossmunition nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei das Dotierungsmaterial galliumhaltig ist.
- 35 3. Treibladungspulver für Geschossmunition nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dotierungsmaterial kupferhaltig ist.
- 40 4. Treibladungspulver für Geschossmunition nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dotierungsmaterial stabilisierende Elemente enthält.
- 45 5. Treibladungspulver für Geschossmunition nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dotierungsmaterial ein Element mit der Ordnungszahl größer oder gleich 50 aufweist.
- 50 6. Treibladungspulver für Geschossmunition nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dotierungsmaterial Zinn aufweist.
- 55 7. Treibladungspulver für Geschossmunition nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das

Dotierungsmaterial ein Polymer aufweist, welches an Treibladungspulver haftet.

8. Treibladungspulver für Geschossmunition nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dotierungsmaterial ein Polymer aufweist, welches in Lösungsmittel wenigstens teilweise löslich ist. 5
9. Treibladungspulver für Geschossmunition nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dotierungsmaterial ein Polymer aufweist, welches in ausgehärteter Form hart und spröde ist. 10
10. Schusswaffenpatrone für Hand- und Gewehrfeuerwaffen mit Treibladungspulver gemäß einer der vorhergehenden Ansprüche. 15
11. Schusswaffenpatrone nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei diese vom Kaliber 9mm ist. 20
12. Verfahren zur Herstellung von Treibladungspulver gemäß einer der Ansprüche 1 bis 9 wobei in einem ersten Schritt Dotierungsmaterial in einem Polymer eingebettet wird, in einem zweiten Schritt das Dotierungsmaterial samt Polymer zu Dotierungspulver vermahlen wird, in einem dritten Schritt flächig verteiltes Treibladungspulver mit dem Dotierungspulver besprüht wird, in einem vierten Schritt das Treibladungspulver mit dem Dotierungspulver mit einem Lösungsmittel benetzt wird und in einem fünften Schritt getrocknet wird. 25
30

35

40

45

50

55