

(19)



(11)

**EP 1 616 845 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**30.10.2013 Patentblatt 2013/44**

(51) Int Cl.:  
**C06B 23/04 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **04405460.9**

(22) Anmeldetag: **16.07.2004**

**(54) Schüttbares Treibladungspulver**

Pourable propellant powder

Poudre propulsive pouvant être versée

(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**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**18.01.2006 Patentblatt 2006/03**

(73) Patentinhaber: **Nitrochemie Wimmis AG**  
**3752 Wimmis (CH)**

(72) Erfinder:  
 • **Schaedeli, Ulrich**  
**1737 Plasselb (CH)**  
 • **Andres, Hanspeter**  
**3904 Naters (CH)**

• **Vamos, Attila**  
**3116 Mühledorf (CH)**

(74) Vertreter: **Roshardt, Werner Alfred**  
**Keller & Partner**  
**Patentanwälte AG**  
**Schmiedenplatz 5**  
**Postfach**  
**3000 Bern 7 (CH)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 1 031 547    US-A- 5 565 643**  
**US-A- 5 747 723    US-A- 6 024 810**

**EP 1 616 845 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

### Technisches Gebiet

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein schüttbares Treibladungspulver mit Körnern auf der Basis von Nitrocellulose enthaltend Bismuth als Entkupferungsadditiv. Weiter bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung des Treibladungspulvers und auf eine Munition mit einem solchen Treibladungspulver.

### Stand der Technik

**[0002]** Rieselfähige, auf nitrierter Cellulose basierende Treibladungspulver werden in den Kaliberbereichen von 5.56 mm (Kleinkaliber) bis gegen 80 mm (Mittelkaliber) in breiter Front als Antrieb zur Beschleunigung des jeweiligen Geschosses eingesetzt. Derartige Schüttpulver sind seit mehreren Jahren routinemässig im Einsatz und haben sich bewährt aufgrund ihrer hohen ballistischen Leistungsfähigkeit (hohe Mündungsgeschwindigkeit), ausgezeichneten chemischen und ballistischen Stabilität (Einsatz in warmen Klimazonen), günstigen Verfügbarkeit (gutes Preis/Leistungsverhältnis, erneuerbare Rohstoffe, in grossen Mengen verfügbar) und guten Eigenschaften bezüglich Beschussfestigkeit (keine detonative Umsetzung bei Einwirkung von Hohlladungsstrahl oder heissen Splintern).

**[0003]** Insbesondere im Kleinkaliberbereich ist die Verwendung von Blei bisher in mehreren Munitionskomponenten allgemein verbreitet. So enthielt das Geschoss zur Verbesserung von Endzielwirkung und Flugbahn oftmals Blei. Als Beispiel sei z.B. das Doppelkerngeschoss erwähnt, welches aus zwei Bleikernen unterschiedlicher Härte und einem Geschossmantel aus Tombak aufgebaut ist. Der Tombakmantel sorgt für einen geringeren Durchpresswiderstand des Geschosses und damit für eine reduzierte Laufbelastung, da Tombaklegierungen, die sich aus den Elementen Kupfer und Zinn zusammensetzen (Tombak ist somit Messing mit einem Kupfergehalt von 70-90 %), sehr gut kalt verformbar sind. Auch für die Anzündung wurden häufig Bleiverbindungen eingesetzt, z.B. Bleiazide.

**[0004]** In neuerer Zeit werden bezüglich umweltbelastender Emissionen, welche durch die Anwendung resp. Verwendung von bleihaltiger Munition ausgehen, verschärfte Vorschriften eingeführt. So hat z.B. Schweden beschlossen, ab 2007 nur noch bleifreie Geschosse zuzulassen.

**[0005]** Seit mehreren Jahren sind daher Entwicklungen im Gange, welche darauf abzielen, die Verwendung von Blei und dessen Verbindungen gänzlich zu umgehen. So wurde in neuerer Zeit eine neue Generation bleifreier Geschosse und bleifreier Anzündungen entwickelt. Charakteristisch für derartige moderne Geschosse ist das Fehlen des traditionellen Bleikerns. Dieser wurde durch plastisch verformbare, homogene Werkstoffe ersetzt, welche typischerweise aus Kupfer oder einer Kup-

ferlegierung bestehen. Auch bei diesen neuen Geschossen kann der Geschossmantel aus Tombak bestehen. Anzündungsseitig sind mittlerweile toxikologisch verbesserte Varianten entwickelt worden, z.B. der blei- und bariumfreie Sintox-Zündsatz der Firma RUAG Ammotec.

**[0006]** Es ist aus Erfahrung bekannt, dass beim Verschiessen kupferhaltiger Geschosse unerwünschte Verengungen im Lauf entstehen können. Diese bestehen aus Ablagerungen von Kupfer, welche auch bei grossem Reinigungsaufwand nicht mehr vollständig entfernt werden können und bewirken, dass das Rohr bereits nach einer relativ tiefen Schussbelastung ersetzt werden muss. Das Geschoss wird durch den enormen Gasdruck durch den Lauf getrieben, woraus eine äusserst starke Reibung zwischen dem Geschossmaterial und dem Stahl des Laufs resultiert. Auch ein spiegelblanker Lauf hat mikrofeine Poren, welche vom Geschossmaterial zugeschmiert werden. Zudem hat sich gezeigt, dass abgeschmiertes Material zu weiteren Ablagerungen führt. Züge- und Feldkanten werden mit der Zeit abgerundet, wodurch natürlich nach und nach die Präzision des Laufes beeinträchtigt wird. Der Reibungswiderstand wächst und die Geschossgeschwindigkeit fällt dabei entsprechend ab. Zunehmende Ablagerungen führen zu Präzisionsabfall. Diese allgemeinen Betrachtungen gelten grundsätzlich für Gross-, Mittel- wie auch Kleinkaliber-Applikationen.

**[0007]** Es ist weiter bekannt, dass Blei oder dessen Verbindungen, welche zusammen mit der Munition verschossen werden, derartige Rohr-Aufkupferungen wirkungsvoll zu unterbinden vermag (W.M. Robertson, Decoppering of gun tubes by lead, Army Armament Command, Rock Island, IL, USA, Gov. Rep. Announce. Index (US) 1975, 75(23), 164, CAS 1976: 139485). Es versteht sich von selbst, dass die Möglichkeit einer Blei-Zugabe zur Verhinderung des unerwünschten Aufkupferungseffekts bei bleifreier Munition entfällt.

**[0008]** Ein möglicher Ansatz zur Umgehung der Aufkupferungs-Problematik besteht darin, in gewissen Abständen ein sogenanntes "Entkupferungsgeschoss" zu verschiessen. Dieses Vorgehen weist jedoch erhebliche logistische Nachteile auf. Zum Erreichen eines maximalen Entkupferungseffekts kann das "Entkupferungsgeschoss" zudem hohe Anteile von Bleiverbindungen enthalten, was umwelttoxikologisch nicht erwünscht ist. Eine weitere Möglichkeit besteht in der mechanischen Entfernung mit speziellen Reinigungsgeräten, welche z.B. als Bürste mit stark abrasivem Drahtmaterial aufgebaut sein können.

**[0009]** Ein weiterer Ansatz besteht in der direkten Einarbeitung des Entkupferungsadditivs in das Schüttpulver (WO 03/066544, Nexplo Bofors AB). Hierbei gelangen Kombinationen aus Zinn und Bismuth zum Einsatz, wobei Zinn bzw. Bismuth in metallischer Form, in legierter Form oder in Verbindungen vorgeschlagen werden. Der Zinnanteil soll 10-62 % und der Bismuthanteil 38-90 % betragen. Da die Umwelttoxizität von Zinn-Verbindungen jedoch deutlich höher ist als bei Bismuth-Verbindungen,

stellt sich bei diesem Ansatz der umwelttoxikologische Fortschritt nur eingeschränkt ein.

**[0010]** Aus der EP 1 031 547 A1 bzw. der US 2001/0042576 A1 ist bekannt, dass Bi203 als Zusatzstoff bei der Herstellung von perforierten Treibladungspulver zur Entkupferung geeignet ist. Die Additive sollen sich dabei in einem Bereich von 0-15 Gew.-% bewegen.

**[0011]** In Grosskaliber-Anwendungen kann das Entkupferungsadditiv separat der Pulvermasse zugegeben werden. Hierbei wurden früher Bleifolien verwendet, welche wegen deren Toxizität in Zukunft jedoch nicht mehr verwendet werden dürfen. Als Alternative wird die Zugabe einer Additiv-Compositeverbindung (=Zusatzstoff) beschrieben, in welcher das Entkupferungsadditiv in Mengen von 5-95 % in einen energetischen Binder eingearbeitet wird (US 5, 565, 643, EP 0 805 943 B1). Als Entkupferungsadditive werden Bismuth-, Indium-, Zink- und Titan-Metall resp. Legierungen hiervon erwähnt. In der Praxis ist die Anwendung des beschriebenen Verfahrens jedoch problematisch, da der deutliche Dichteunterschied zwischen dem Additiv-Composite und dem Schüttpulver bekanntermassen zu einer Entmischung der beiden verschiedenen Korntypen führt, was einen unkontrollierten resp. unvollständigen Abbrand der Pulvermasse zur Folge hat. Zudem ist die Zugabe eines Additiv-Composits zu einem normalen Schüttpulver technisch aufwändiger und daher teurer als die Verwendung eines einheitlich aufgebauten Antriebs. Ferner brennt das Additiv-Composite wegen dessen hohen Anteil an Inertmaterial nur unvollständig ab, was zu erhöhter Rückstandbildung führen kann.

**[0012]** Es besteht daher in der Schüttpulver-Technik nach wie vor ein klarer Bedarf für eine effiziente technische Lösung, mit welcher sich die Rohraufkupferung wirkungsvoll und kosteneffizient unterbindenden lässt und welche die zuvor beschriebenen Nachteile wie etwa geringer toxikologischer Vorteil gegenüber bisherigen Bleiverbindungen, teurer Herstellungsprozess oder eingeschränkte Einsatzmöglichkeit bei Wärme und Kälte nicht aufweist.

### Darstellung der Erfindung

**[0013]** Aufgabe der Erfindung ist es, ein dem eingangs genannten technischen Gebiet zugehörendes schüttbares Treibladungspulver zu schaffen, welches weniger Kupferablagerungen im Rohrlauf des Gewehrs bzw. Geschützes zurücklässt und umwelttoxikologisch unbedenklich ist.

**[0014]** Die Lösung der Aufgabe ist durch die Merkmale des Anspruchs 1 definiert. Gemäss der Erfindung ist die Bismuth-Verbindung in einer Menge von 0.1-2 Gew.-% in den Körnern enthalten, wobei die Bismuth-Verbindung bzw. das metallische Bismuth in einer Oberflächenschicht der Körner untergebracht ist, so dass die Bismuth-Verbindung bzw. das metallische Bismuth in der Oberflächenschicht eine höhere Konzentration hat als in der Kornmatrix. Es kann auch metallisches/elementares

Bismuth in Alleinstellung (d.h. ohne ein anderes Metall wie Zinn oder dergl.) als Entkupferungsadditiv eingesetzt werden.

**[0015]** Gegenüber dem Stand der Technik bietet die vorliegende Erfindung unter anderem folgende Vorteile:

- Kostengünstige Herstellung der die Rohraufkupferung unterbindenden Schüttpulvers (analog konventionellem Schüttpulver ohne Additiv)
- Keine Entmischung während Lagerung (da kein Zusatzstoff notwendig)
- Keine Empfindlichkeit gegenüber Einwirkung von Wärme und Kälte (Liner an Patronenwand, bei welchem Additiv in Binder eingearbeitet ist)
- Regelmässiger und rückstandfreier Abbrand der gesamten Pulvermasse (kein schwerverbrennbarer Additivzusatz, welcher das Entkupferungsadditiv enthält)
- Bestmögliche umwelttoxikologische Entlastung, da das Entkupferungsadditiv eine reine Bismuth-Verbindung ist, keine Zinnverbindungen enthält und bei tiefen Additiv-Konzentrationen von ca. 0.2-1.0 Gew.-% eingesetzt werden kann.
- Überraschenderweise tritt bei den erfindungsgemässen, das Entkupferungs-Additiv enthaltenden Schüttpulvern zusätzlich ein rohrschonender Effekt auf.

**[0016]** Dichte 8.9 g/ccm, CAS-Nr. 1304-76-3, EINECS-Nr. 215-134-7) mit einem mittleren Korndurchmesser von 10 Mikrometer verwendet. Auch elementares Bismuth (CAS-Nr. 7440-69-9, EINECS-Nr. 231-177-4) und Bismuth-Carbonatoxid (CAS-Nr. 5891-10-4, EINECS-Nr. 227-567-9) zeigten einen überraschend deutlichen Entkupferungseffekt. Das Bismuth bzw. die Bismuthverbindung sollen in jedem Fall in Form feinsten Körner (<100 Mikrometer) vorhanden sein. Bevorzugt ist eine Korngrösse von unter 20 Mikrometern.

**[0017]** Die Bismuth-Verbindung (bzw. das elementare Bismuth) kann in der Kornmatrix, welche den Körnern zugrunde liegt, verteilt sein oder auf der Oberfläche bzw. in einer die Oberfläche bildenden Schicht der Körner. Im erstgenannten Fall wird die Bismuth-Verbindung der Knetmasse während der TLP-Herstellung zugegeben (TLP = Treibladungspulver). Im zweitgenannten Fall wird die Bismuth-Verbindung während der Oberflächenbehandlung zugegeben, so dass die Bismuth-Verbindung bzw. das metallische Bismuth in der oberflächennahen Schicht eine höhere Konzentration hat als in der Kornmatrix. Die fragliche Oberflächenschicht wird z.B. zusammen mit dem Graphitpulver gebildet und hat eine Dicke von typischerweise bis zu 50 µm. Es können in der Oberflächenschicht aber auch noch andere Feststoff-

fe enthalten sein (wie z.B. Kalk oder Kaliumsulfat). Das Graphitpulver wird in einer an sich bekannten Menge (< 1 Gew.-%) verwendet.

**[0018]** Die Bismuth-Verbindung bzw. das metallische Bismuth sollen als Pulver mit einer Korngrösse von unter 100 Mikrometern, insbesondere von 20 Mikrometern oder weniger vorhanden sein. Feine Bismuth-Pulver haben sich als besonders wirkungsvoll erwiesen.

**[0019]** Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform ist die insgesamt im Pulverkorn enthaltene Menge der Bismuth-Verbindung etwa zur Hälfte der Gesamtmenge in der Kornmatrix und etwa zur Hälfte in der oberflächennahen Schicht eingebracht. Die Konzentration ist also unmittelbar unter der Oberfläche grösser als im Inneren des Korns.

**[0020]** Das Bismuth-(III) -oxid liegt vorzugsweise in einer Konzentration zwischen 0.5 Gew.-% und 1.2 Gew.-% vor.

**[0021]** Das Schüttpulver für Klein-, Mittel- und Grosskaliberbasis basiert auf Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt zwischen 11-13.5 Gew.-% und kann als weitere energetische Zusatzstoffe Sprengöle (NGL oder DEGN resp. deren Kombination) oder energetische Weichmacher (Bu-NENA, Et-NENA oder Me-NENA resp. deren Kombination) enthalten. Vorzugsweise ist Nitroglycerin (NGL) in einer Menge zwischen 3-20 Gew.-% in einer oberflächennahen Schicht vorgesehen. Die Grösse der oberflächennahen Schicht hängt von der Diffusionstiefe ab, welche das NGL bei der Oberflächenbehandlung erreicht (z.B. Diffusionstiefe  $d$  zwischen 100-500 Mikrometer). Vorzugsweise liegt der Nitroglycerin-Anteil im Bereich von 4-8 Gew.-% für Mittelkaliber bzw. 10-17 Gew.-% für Kleinkaliber. Gegebenenfalls in der Kornmatrix vorhandenen energetischen Weichmacher resp. Sprengöle können homogen in der Kornmatrix verteilt sein (2-basige Schüttpulver) oder in der äusseren Schicht der Kornmatrix konzentriert sein (sogenannte EI®-Pulver, vgl. EP 1 164 116 A1). Falls die Kornmatrix keine energetischen Weichmacher resp. Sprengöle enthält, handelt es sich um 1-basige Schüttpulver.

**[0022]** Die Form der Schüttpulver ist der jeweiligen Anwendung angepasst und kann sein: Zylindrisch mit in axialer Richtung verlaufenden Längskanälen (Lochzahl = 0-30), sphärisch oder blattartig flach (gewalzt).

**[0023]** Die Körner haben z.B. eine maximale geometrische Ausdehnung 20 mm. Wenn die Geometrie der Körner zylindrisch ist, beträgt das Verhältnis von Länge (L) zu Durchmesser (D) 0.25-5, wobei eine Länge des Korns zwischen 0.3-10 mm und der Durchmesser des kreiszylindrischen Korns zwischen 0.3-10 mm beträgt. Ist die Geometrie der Körner sphärisch, bewegt sich der Durchmesser der Körner in aller Regel zwischen 0.2-20 mm, bevorzugterweise zwischen 1-5 mm.

**[0024]** Wenn die Geometrie der Körner blattförmig ist, beträgt die Dicke zwischen 0.3-5 mm und die Diagonale zwischen 1-15 mm.

**[0025]** Die Körner können neben Nitrocellulose als weitere Hauptkomponenten kristalline Energieträger

und/oder energetische Weichmacher bzw. Sprengöle enthalten. Als kristalliner Energieträger wird z.B. einer der folgenden Stoffe verwendet: Nitroguanidin (CAS-#: 556-88-7), Hexogen (CAS-#: 121-82-4) und Oktogen (CAS-#: 2691-41-0). Als energetische Weichmacher eignen sich Nitroglycerin, Diethylenglykoldinitrat, Me-NENA, Et-NENA, Bu-NENA. Es können natürlich auch zwei oder mehrere dieser Stoffe kombiniert werden.

**[0026]** Die Gesamtmenge dieser energetischen Flüssigzusätze liegt zwischen 0-40 Gew.-% gegenüber der Nitrocellulose, bevorzugt zwischen 5-20 Gew.-%. Die kristallinen Energieträger können während der Knetung der Teigmasse zugegeben werden.

**[0027]** Die gewichtsmässigen Anteile der kristallinen Energieträger betragen zwischen 0-45 Gew.-% der Pulvermasse, die gewichtsmässigen Anteile der energetischen Weichmacher zwischen 0-45 Gew.-%. Zusammen sollten die Gewichtsanteile nicht mehr als 75 Gew.-% der Pulvermasse betragen.

**[0028]** Insgesamt liegen Bismuth-(III) -oxid in einer Konzentration zwischen 0.1-2 Gew.-%, der energetische Weichmacher in einer Konzentration zwischen 0-25 Gew.-% und der kristalline Energieträger in einer Konzentration zwischen 0-30 Gew.-% vor. Zusammen sollen der energetische Weichmacher und der kristalline Energieträger einen Anteil von nicht mehr als 50 Gew.-% darstellen. Wenn weder ein energetischer Weichmacher noch ein kristalliner Energieträger vorgesehen sind (beide 0 %), dann spricht man von einem einbasigen Treibladungspulver (nur NC als Energieträger).

**[0029]** Ein erfindungsgemässes Verfahren zur Herstellung eines Treibladungspulvers zeichnet sich in einer ersten Ausprägung dadurch aus, dass die Bismuth-Verbindung oder das metallische Bismuth während dem Polierprozess (Finishing) in eine oberflächennahe Schicht des Korns eingebracht wird. Soll das Bismuth bzw. die Bismuth-Verbindung in der Kornmatrix homogen verteilt sein, wird das genannte Entkupferungsadditiv der Knetmasse vor der Extrusion zugegeben. Danach kann das Grünkorn durch Extrusion geformt werden.

**[0030]** Mit dem Treibladungspulver kann eine Munition für Klein-, Mittel- und Grosskaliber hergestellt werden, welche ein bleifreies Geschoss und eine bleifreie Anzündung aufweist.

**[0031]** Es können in der Pulvertechnik bekannte Zusätze zur Stabilisierung, Rohrschonung, Weichmachung und Feuerscheidämpfung verwendet werden:

Zusätze zur Stabilitätserhöhung sind z.B. Natriumhydrogenkarbonat (CAS-#: 144-55-8), Calciumkarbonat (CAS-#: 471-34-1), Magnesiumoxid (CAS-#: 1309-48-4), Akardit II (CAS-#: 724-18-5), Centralit I (CAS-#: 90-93-7), Centralit II (CAS-#: 611-92-7), 2-Nitrodiphenylamin (CAS-#: 836-30-6) und Diphenylamin (CAS-#: 122-39-4).

Zusätze zur Weichmachung sind z.B. Diethylphthalat (CAS-#: 84-66-2), Campher (CAS-#: 76-22-2), Di-



lerweise mehrere in axialer Richtung verlaufende Längskanäle im Pulverkorn enthalten sind. Besonders bewährt haben sich Pulverkörner mit 1, 7 oder 19 Längskanälen, deren Durchmesser typischerweise 0.05-0.5 mm beträgt. Auch im Mittelkaliber-Bereich können jedoch für gewisse Anwendungen schüttbare Pulver mit sphärischer Korngeometrie eingesetzt werden.

**[0040]** Aus der nachfolgenden Detailbeschreibung und der Gesamtheit der Patentansprüche ergeben sich weitere vorteilhafte Ausführungsformen und Merkmalskombinationen der Erfindung.

### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

**[0041]** Die zur Erläuterung des Ausführungsbeispiels verwendeten Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung der Bismuth-(III)-oxid Konzentration bei einem bevorzugten Pulverkorn;

Fig. 2 eine tabellarische Zusammenstellung der Herstellungsbeispiele 1 bis 10.

### Wege zur Ausführung der Erfindung

**[0042]** In Fig. 1 ist schematisch der Verlauf der Bismuth-(III)-oxid-Konzentration einer bevorzugten Ausführungsform dargestellt. Die als Entkuperungsadditiv wirkende Bismuthverbindung ist in diesem Beispiel zu einer Hälfte in der Kornmatrix (d.h. im ganzen Kornvolumen) und zur anderen Hälfte in der Oberflächenschicht eingebracht. Der Aussendurchmesser  $D$  beträgt z.B. 0.7-1 mm. Die Oberflächenschichtdicke  $d$  beträgt z.B. 50 Mikrometer. (Fig. 1 ist nicht massstäblich gezeichnet.)

**[0043]** Im Folgenden werden mehrere Ausführungsbeispiele gegeben. Sie sind in Fig. 2 tabellarisch zusammengefasst.

**Herstellungsbeispiel 1** (0.35 Gew.-% Bismuth-oxid an Kornoberfläche und 0.35 Gew.-% im Korninnern, NGL an Kornoberfläche)

**[0044]** 200 kg eines 1-Loch-Grünpulvers mit 0.73 mm Aussendurchmesser, 0.93 mm Länge und 0.10 mm Lochdurchmesser, aufgebaut aus den festen Anteilen von 1.5 Gew.-% Akardit-II, 1 Gew.-% Kaliumsulfat, 0.35 Gew.-% Bismuth-(III)-oxid und 97.4 Gew.-% Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 13.15 Gew.-% und hergestellt auf in der Pulvertechnik bekannte Weise durch Verpressen eines lösungsmittelfeuchten Knetteigs durch eine Matrize, werden in einem 1'000 Liter Stahlreaktor ausgerüstet mit mechanischem Flügelrührer, Deckeleinlassventil, Bodenauslassventil sowie und Anschlüssen für Vakuum, mit der zweifachen Menge Wasser versetzt.

**[0045]** Anschliessend wird der Ansatz auf eine Temperatur von 80°C erwärmt. Danach wird eine Mischung

enthaltend 25 kg Nitroglycerin (12.5 Gew.-%) und 0.5 kg (0.25 Gew.-%) 2-Nitrodiphenylamin, gelöst in Ethanol, zugetropft. Man lässt bei optimaler Backmizeinstellung (Pulverbett vollständig in Schwebelage) behandeln und tropft anschliessend eine Suspension enthaltend 6.0 kg (3 Gew.-%) einer bei Raumtemperatur hochviskosen Polyester-Verbindung mit einem mittleren Molekulargewicht von 1'500 g/mol in Wasser zu. Anschliessend lässt man unter Rühren nachbehandeln. Anschliessend wird der Druck im Reaktorkessel langsam reduziert und Teile des Lösungsmittels aus der Flotte abdestilliert. Danach wird das Vakuum gebrochen und der Ansatz abgekühlt. Danach werden die verbleibenden flüssigen Anteile des Ansatzes durch Öffnen des Bodenventils abgelassen. Zum Schluss werden die flüssigen Anteile erneut durch das Bodenventil abgelassen und die verbleibende feuchte Pulvermatrix anschliessend aus dem Reaktor entfernt. Das feuchte Pulver wird getrocknet und hiernach durch Aufpolieren von ca. 0.3 Gew.-% Graphit, 0.35 Gew.-% fein pulverisiertes Bismuth-(III)-oxid und gegebenenfalls weiterer speziellen Moderatoren auf bekannte Weise in der Poliertrommel fertiggestellt. Das resultierende Schüttpulver hat eine Schüttdichte von 940 g/l bei einem Energieinhalt von 3'893 J/g.

25

**Herstellungsbeispiel 2:** (Referenz 1 - keine Bismuth-Verbindung)

**[0046]** Analog Herstellungsbeispiel 1 wird zunächst ein 1-Loch-Grünpulvers mit 0.64 mm Aussendurchmesser, 1.03 mm Länge und 0.12 mm Lochdurchmesser hergestellt, bei welchem jedoch keine Bismuth-Verbindung zugegeben wird. Dieses Grünpulver wird anschliessend analog Herstellungsbeispiel 1 mit Nitroglycerin und der bei Raumtemperatur hochviskosen Polyester-Verbindung mit einem mittleren Molekulargewicht von 1'500 g/mol behandelt. Die Aufpolierung erfolgt analog Herstellungsbeispiel 1, wobei jedoch keine Bismuth-Verbindung verwendet wird. Das fertige Schüttpulver hat eine Schüttdichte von 943 g/l bei einem Energieinhalt von 3'943 J/g.

40

**Herstellungsbeispiel 3:** (0.7 Gew.-% Bismuth in Aussenschicht)

**[0047]** Analog Herstellungsbeispiel 1 wird zunächst ein 1-Loch-Grünpulvers mit 0.64 mm Aussendurchmesser, 1.03 mm Länge und 0.12 mm Lochdurchmesser hergestellt, bei welchem jedoch keine Bismuth-Verbindung zugegeben wird. Dieses Grünpulver wird anschliessend analog Herstellungsbeispiel 1 mit Nitroglycerin und der bei Raumtemperatur hochviskosen Polyester-Verbindung mit einem mittleren Molekulargewicht von 1'500 g/mol behandelt. Die Aufpolierung erfolgt analog Herstellungsbeispiel 1, wobei während der Aufpolierung jedoch 0.7 Gew.-% feinpulvriges Bismuth-Pulver verwendet werden. Das fertige Schüttpulver hat eine Schüttdichte von 940 g/l bei einem Energieinhalt von 3'918 J/g.

55

**Herstellungsbeispiel 4:** (0.7 Gew.-% Bismuth-carbonat-oxid in Aussenschicht)

[0048] Es wird ein Schüttpulver analog Herstellungsbeispiel 2 hergestellt, wobei während der Aufpolierung jedoch 0.7 Gew.-% feinpulvriges Bismuth-carbonat-oxid verwendet werden. Das fertige Schüttpulver hat eine Schüttdichte von 920 g/l bei einem Energieinhalt von 3'919 J/g.

**Herstellungsbeispiel 5:** (0.7 Gew.-% Bismuth-oxid in Aussenschicht)

[0049] Es wird ein Schüttpulver analog Herstellungsbeispiel 2 hergestellt, wobei während der Aufpolierung jedoch 0.7 Gew.-% feinpulvriges Bismuth-(III) -oxid verwendet werden. Das fertige Schüttpulver hat eine Schüttdichte von 945 g/l bei einem Energieinhalt von 3'923 J/g.

**Herstellungsbeispiel 6:** (Referenz 2 - 0.7 Gew.-% Zinn-dioxid in Aussenschicht)

[0050] Es wird ein Schüttpulver analog Herstellungsbeispiel 2 hergestellt, wobei während der Aufpolierung jedoch 0.7 Gew.-% feinpulvriges Zinn-dioxid verwendet werden. Das fertige Schüttpulver hat eine Schüttdichte von 925 g/l bei einem Energieinhalt von 3'919 J/g.

**Herstellungsbeispiel 7:** (0.7 Gew.-% Bismuth-oxid in Kornmatrix)

[0051] Analog Herstellungsbeispiel 1 wird zunächst ein 1-Loch-Grünpulvers mit 0.75 mm Aussendurchmesser, 0.97 mm Länge und 0.12 mm Lochdurchmesser hergestellt, bei welchem jedoch 0.7 Gew.-% Bismuth-(III) -oxid zugegeben wird. Dieses Grünpulver wird anschließend analog Herstellungsbeispiel 1 mit Nitrocylerin und der bei Raumtemperatur hochviskosen Polyester-Verbindung mit einem mittleren Molekulargewicht von 3'000 g/mol behandelt. Die Aufpolierung erfolgt analog Herstellungsbeispiel 1, wobei jedoch keine Bismuth-Verbindung verwendet wird. Das fertige Schüttpulver hat eine Schüttdichte von 923 g/l bei einem Energieinhalt von 3'921 J/g.

**Herstellungsbeispiel 8:** (Kugelpulver mit 0.7 Gew.-% Bismuth-oxid in Aussenschicht)

[0052] In einer Labor-Poliertrömmel aus Glas mit 1 Liter Innenvolumen und einer Trommeltemperatur von 60°C werden zu 100 g eines fertiggestellten sphärischen Pulvers mit 0.39 mm Durchmesser, einer Schüttdichte von 990 g/l und einem Energieinhalt von 3'812 J/g, welches neben Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 13.15 Gew.-% als weitere Hauptinhaltsstoffe Nitroglycerin (10 Gew.-%), Dibutylphthalat (4.5 Gew.-%) enthält, eine Mischung von 0.7g (0.7 Gew.-%) Bismuth-(III) -oxid und 0.1g (0.1 Gew.-%) Graphit, dispergiert in 5 ml Ethanol, zugegeben. Man lässt zuerst während 1 Stunde mit

verschlossenem Deckel drehen. Danach wird mit offener Entnahmeöffnung solange weitergedreht, bis das Schüttpulver eine glänzige Oberfläche zeigt. Das Schüttpulver wird hiernach aus der Poliertrömmel entnommen und danach während 20 Stunden bei einer Temperatur von 60°C getrocknet. Das fertige Schüttpulver hat eine Schüttdichte von 966 g/l und einen Energieinhalt von 3'782 J/g.

10 **Herstellungsbeispiel 9:** (7-Loch-Pulver mit 0.7 Gew.-% Bismuth-oxid in Aussenschicht)

[0053] In einer Labor-Poliertrömmel aus Glas mit 1 Liter Innenvolumen und einer Trommeltemperatur von 60°C werden zu 100 g eines fertiggestellten 7-Loch-Pulvers mit einem Aussendurchmesser von 2.21 mm, einer Länge von 2.32 mm, einem Lochdurchmesser von 0.16 mm und einer mittleren Wandstärke von 0.47 mm, einer Schüttdichte von 1'034 g/l und einem Energieinhalt von 3'256 J/g, welches neben Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 13.15 Gew.-% als weitere Hauptinhaltsstoffe Campher (6.5 Gew.-%) und Diphenylamin (1.5 Gew.-%) enthält, eine Mischung von 0.7 g (0.7 Gew.-%) Bismuth-(III) -oxid und 0.1 g (0.1 Gew.-%) Graphit, dispergiert in 5 ml 94 % Industriesprit, zugegeben. Man lässt zuerst während 1 Stunde mit verschlossenem Deckel drehen. Danach wird bei offener Entnahmeöffnung solange weitergedreht, bis das Schüttpulver eine glänzige Oberfläche zeigt. Das Schüttpulver wird hiernach aus der Poliertrömmel entnommen und danach während 20 Stunden bei einer Temperatur von 60°C getrocknet. Das fertige Schüttpulver hat eine Schüttdichte von 1'025 g/l und einen Energieinhalt von 3'236 J/g.

35 **Herstellungsbeispiel 10:** (3-basig mit 0.7 Gew.-% Bismuth-oxid in Aussenschicht)

[0054] In einer Poliertrömmel aus Kupfer mit 50 Liter Innenvolumen und einer Trommeltemperatur von 60°C werden zu 5 kg eines fertiggestellten 19-Loch-Pulvers mit einem mittleren Aussendurchmesser von 3.61 mm, einer mittleren Kornlänge von 3.80 mm, einem mittleren Lochdurchmesser von 0.12 mm und einer mittleren Wandstärke von 0.58 mm, einer Schüttdichte von 1'060 g/l und einem Energieinhalt von 3'956 J/g, welches neben Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 13.15 Gew.-% als weitere Hauptinhaltsstoffe Nitroguanidin (5.0 Gew.-%) und Diethylenglykoldinitrat (18 Gew.-%) enthält, eine Mischung von 35 g (0.7 Gew.-%) Bismuth-(III) -oxid und 5 g (0.1 Gew.-%) Graphit, dispergiert in 300 ml 94 Gew.-% Industriesprit, zugegeben, Man lässt zuerst während 1 Stunde mit verschlossenem Deckel drehen. Danach wird mit offener Entnahmeöffnung solange weitergedreht, bis das Schüttpulver eine glänzige Oberfläche zeigt. Das Schüttpulver wird hiernach aus der Poliertrömmel entnommen und danach während 20 Stunden bei einer Temperatur von 60°C getrocknet. Das fertige Schüttpulver hat eine Schüttdichte von 1'055 g/l und

einen Energieinhalt von 3'932 J/g.

**Herstellungsbeispiel 11:** (0.35 Gew.-% Bismuth-oxid in Kornmatrix, NGL an Kornoberfläche)

[0055] Analog Herstellungsbeispiel 1 wird zunächst ein 1-Loch-Grünpulver mit 0.73 mm Aussendurchmesser, 0.93 mm Länge und 0.10 mm Lochdurchmesser hergestellt. Dieses Grünpulver wird anschliessend analog Herstellungsbeispiel 1 mit Nitroglycerin und der bei Raumtemperatur hochviskosen Polyester-Verbindung mit einem mittleren Molekulargewicht von 3'000 g/mol behandelt. Die Aufpolierung erfolgt analog Herstellungsbeispiel 1, wobei jedoch keine Bismuth-Verbindung verwendet wird. Das fertige Schüttpulver hat eine Schüttdichte von 891 g/l bei einem Energieinhalt von 3'892 J/g.

**Anwendungsbeispiel 1:** Pulver aus Herstellungsbeispiel 3, Reinigungsaufwand in bleifreier 5.56 mm Patrone mit Sintox-Anzündung.

[0056] Es wurden mit Sintox-Zünderen beschickte Patronenhülsen mit Schüttpulver aus Herstellungsbeispiel 3 gefüllt und mit einem bleifreien Geschoss verschossen. Hierauf wurden 200 Patronen verschossen. Der Reinigungsaufwand zur Herstellung des ursprünglichen Rohrzustandes betrug 20 Doppelhübe.

**Anwendungsbeispiel 2:** Pulver aus Herstellungsbeispiel 4, Reinigungsaufwand in bleifreier 5.56 mm Patrone mit Sintox-Anzündung.

[0057] Es wurden mit Sintox-Zünderen beschickte Patronenhülsen mit Schüttpulver aus Herstellungsbeispiel 4 gefüllt und mit einem bleifreien Geschoss verschossen. Hierauf wurden 200 Patronen verschossen. Der Reinigungsaufwand zur Herstellung des ursprünglichen Rohrzustandes betrug 30 Doppelhübe.

**Anwendungsbeispiel 3:** Pulver aus Herstellungsbeispiel 1, Reinigungsaufwand in bleifreier 5.56 mm Patrone mit bleifreier Anzündung.

[0058] Es wurden mit Sintox-Zünderen beschickte Patronenhülsen mit Schüttpulver aus Herstellungsbeispiel 1 gefüllt und mit einem bleifreien Geschoss verschossen. Hierauf wurden 1'500 Patronen verschossen, wobei der Reinigungsaufwand nach jeweils 100 Schuss ermittelt wurde. Der Reinigungsaufwand zur Herstellung des ursprünglichen Rohrzustandes lag bei den untersuchten Schussbelastungen (100 Schuss, 200 Schuss, 300 Schuss, usw.) zwischen 10 und 20 Doppelhüben. Bei Verwendung eines nicht-bismuthhaltigen Referenzpulvers ist bei Verwendung von derselben Patrone und Zünderen das Waffenrohr nach derselben Schussbelastung nicht mehr zu reinigen und ist hiermit unbrauchbar.

**Anwendungsbeispiel 7:** Pulver aus Herstellungsbeispiel 1, Kalibervergrößerung an Mündung (Rohrausbrand) in bleifreier 5.56 mm Patrone mit bleifreier Anzündung.

5

[0059] Es wurden mit Sintox-Zünderen beschickte Patronenhülsen mit Schüttpulver aus Herstellungsbeispiel 1 gefüllt und mit einem bleifreien Geschoss verschossen. Hierauf wurden 1'500 Patronen verschossen, wobei das Kaliber an der Rohrmündung nach jeweils 100 Schuss ermittelt wurde. Nach 800 Schuss trat bei der Verwendung eines nicht-bismuthhaltigen Referenzpulvers eine Kalibererweiterung von 5.54 mm auf 5.55 mm ein, beim Pulver aus Herstellungsbeispiel 1 dagegen blieb das Kaliber an der Mündung nach 1'500 Schuss gegenüber dem Ausgangszustand unverändert bei 5.54 mm.

10

15

**Anwendungsbeispiel 8:** Pulver aus Herstellungsbeispiel 1, Freiflug mit bleifreier 5.56 mm Patrone mit bleifreier Anzündung.

20

[0060] Es wurden mit Sintox-Zünderen beschickte Patronenhülsen mit Schüttpulver aus Herstellungsbeispiel 1 gefüllt und mit einem bleifreien Geschoss verschossen. Hierauf wurden 1'400 Patronen verschossen, wobei der Freiflug (Distanz zwischen Hülsenmund und Einführung in Laufzüge) nach jeweils 100 Schuss ermittelt wurde. Nach 300 Schuss trat bei der Verwendung eines nicht-bismuthhaltigen Referenzpulvers eine Vergrößerung des Freiflugs von 3.0 auf 3.1 mm ein, nach 800 Schuss von 3.1 auf 3.2 mm und nach 1'400 Schuss von 3.2 auf 3.3 mm. Beim Pulver aus Herstellungsbeispiel 1 trat die erste Vergrößerung des Freiflugs um 0.1 mm erst nach 700 Schuss auf, bis 1'400 Schuss trat keine Veränderung mehr ein.

25

30

35

[0061] Die Beimischung der untersuchten Bismuth-Verbindungen zu den erfindungsgemässen Schüttpulvern bewirkt keine Verträglichkeits- resp. Stabilitätsprobleme. Alle hergestellten Mustern liegen bei Wärme- und Kalorimetrie-Messungen, durchgeführt gemäss STANAG 4582, unterhalb der maximal erlaubten Wärmeentwicklung von 114  $\mu$ W, und zwar unabhängig von der räumlichen Verteilung der Bismuth-Verbindung im TLP-Korn.

40

45

[0062] Zusammenfassend ist festzustellen, dass ein neuer technischer Ansatz zur Verhinderung der Rohraufkuppelung bei Verwendung von bleifreier Munition gefunden wurde. Dieser basiert auf der Verwendung von neuartigen Schüttpulvern, in welchen eine Bismuth-Verbindung oder elementares Bismuth (ohne anderes Metall) eingearbeitet ist und welche die bei Verwendung bleifreier Geschosse und Anzündungen auftretende Rohraufkuppelung wirkungsvoll zu unterbinden vermögen. Die Schüttpulver sind prinzipiell für Klein-, Mittel- und Grosskaliber-Anwendungen einsetzbar.

50

55

### Patentansprüche

1. Schüttbares Treibladungspulver mit Körnern auf der Basis von Nitrocellulose enthaltend Bismuth als Entkupferungsadditiv, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bismuth als Bismuth-Verbindung oder als metallisches Bismuth in einer Menge von 0.1-2 Gew.-% in den Körnern enthalten ist, wobei die Bismuth-Verbindung bzw. das metallische Bismuth in einer Oberflächenschicht der Körner untergebracht ist, so dass die Bismuth-Verbindung bzw. das metallische Bismuth in der Oberflächenschicht eine höhere Konzentration hat als in der Kornmatrix. 5
2. Treibladungspulver nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bismuth-Verbindung Bismuth-(III) -oxid oder Bismuth-carbonat-oxid ist. 10
3. Treibladungspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bismuth-Verbindung bzw. das metallische Bismuth in der Kornmatrix gleichmässig verteilt ist. 15
4. Treibladungspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bismuth-Verbindung zur Hälfte in der Kornmatrix und zur Hälfte in der Oberflächenschicht der Körner verteilt ist. 20
5. Treibladungspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bismuth-Verbindung bzw. das metallische Bismuth als Pulver mit einer Korngrösse von unter 100 Mikrometern, insbesondere von 20 Mikrometern oder weniger vorhanden sind. 25
6. Treibladungspulver nach einem der Ansprüche 2 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bismuth-(III) -oxid in einer Menge zwischen 0.5 Gew.-% und 1.2 Gew.-% vorliegt. 30
7. Treibladungspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zwischen 3-20 Gew.-% Nitroglycerin, insbesondere 4-8 Gew.-% Nitroglycerin für Mittelkaliber bzw. 10-17 Gew.-% Nitroglycerin für Kleinkaliber, in der Oberflächenschicht enthält. 35
8. Treibladungspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Körner eine zylindrische, sphärische oder blattartige Geometrie haben. 40
9. Treibladungspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Körner eine geometrische Ausdehnung von 20 mm oder weniger haben. 45
10. Treibladungspulver nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Geometrie der Körner zylindrisch ist, wobei ein Verhältnis von Länge (L) zu Durchmesser (D), L/D, 0.25-5 beträgt, und wobei eine Länge des Korns zwischen 0.3-10 mm und ein Durchmesser des Korns zwischen 0.3-10 mm beträgt. 50
11. Treibladungspulver nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Geometrie der Körner sphärisch ist, wobei ein Durchmesser der Körner zwischen 0.3-5.0 mm, bevorzugt 0.5-2.0 mm beträgt. 55
12. Treibladungspulver nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Geometrie der Körner blattförmig ist mit einer Dicke zwischen 0.3-5 mm und einer Diagonale zwischen 1-15 mm. 60
13. Treibladungspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Körner neben Nitrocellulose als weitere Hauptkomponenten kristalline Energieträger und/oder energetische Weichmacher bzw. Sprengöle enthalten. 65
14. Treibladungspulver nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der kristalline Energieträger einen oder mehrere der folgenden Stoffe umfasst: Nitroguanidin, Hexogen oder Oktogen und die energetischen Weichmacher Nitroglyzerin, Diethylenglykoldinitrat, Methyl-(2-Nitroxyethyl-nitramin), Ethyl-(2-Nitroxyethyl-nitramin), Butyl-(2-Nitroxyethyl-nitramin). 70
15. Treibladungspulver nach einem der Ansprüche 13 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die gewichtsmässigen Anteile der kristallinen Energieträger zwischen 0-45 Gew.-%, der Pulvermasse, die gewichtsmässigen Anteile der energetischen Weichmacher zwischen 0-45 Gew.-% der Pulvermasse betragen und zusammen nicht mehr als 75 Gew.-% der Pulvermasse betragen. 75
16. Treibladungspulver nach einem der Ansprüche 2 bis 5 oder 7 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** Bismuth-(III) -oxid in einer Konzentration zwischen 0.1-2 Gew.-%, ein energetischer Weichmacher in einer Konzentration zwischen 0-25 Gew.-% und ein kristalliner Energieträger in einer Konzentration zwischen 0-30 Gew.-% vorliegt und zusammen nicht mehr als 50 Gew.-% der Pulvermasse betragen. 80
17. Verfahren zur Herstellung eines Treibladungspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bismuth bzw. die Bismuth-Verbindung in einer Menge von mindestens 0.1 Gew.-% und maximal 2 Gew.-% einem Polierprozess zusammen mit Graphit beigegeben wird, so 85

dass das Bismuth bzw. die Bismuth-Verbindung in der Oberflächenschicht des Kornes eingebracht wird.

18. Verfahren zur Herstellung eines Treibladungspulvers nach den Ansprüchen 1 und 3, wobei aus einer Knetmasse Grünkörner durch Extrusion hergestellt werden und diese Grünkörner zur Herstellung von Pulverkörner oberflächenbehandelt werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Knetmasse vor der Extrusion elementares Bismuth oder eine Bismuth-Verbindung, insbesondere Bismuth-(III)-oxid, in einer Menge von mindestens 0.1 Gew.-% und maximal 2 Gew.-% als Entkupferungsadditiv zugegeben wird, um das Bismuth oder die Bismuth-Verbindung in eine Matrix des Pulverkorns einzubringen.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch eine Oberflächenbehandlung Nitroglycerin in einer Menge von 3-20 Gew.-% in das Korn eingebracht wird.
20. Munition für Klein-, Mittel- und Grosskaliber mit einem bleifreien Geschoss und mit einer bleifreien Anzündung enthaltend ein schüttbares Treibladungspulver gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16.

#### Claims

1. Pourable propellant powder having particles based on nitrocellulose containing bismuth as decoppering additive, **characterized in that** the bismuth is present as bismuth compound or as metallic bismuth in an amount of 0.1-2% by weight in the particles, where the bismuth compound or the metallic bismuth is located in a surface layer of the particles so that the bismuth compound or the metallic bismuth has a higher concentration in the surface layer than in the particle matrix.
2. Propellant powder according to Claim 1, **characterized in that** the bismuth compound is bismuth(III) oxide or bismuth carbonate oxide.
3. Propellant powder according to either Claim 1 or 2, **characterized in that** the bismuth compound or the metallic bismuth is distributed uniformly in the particle matrix.
4. Propellant powder according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** half of the bismuth compound is distributed in the particle matrix and half is distributed in the surface layer of the particles.
5. Propellant powder according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** the bismuth compound or the metallic bismuth is present as powder having a particle size of less than 100 microns, in particular of 20 microns or less.
6. Propellant powder according to either Claim 2 or 3, **characterized in that** the bismuth(III) oxide is present in an amount in the range from 0.5% by weight to 1.2% by weight.
7. Propellant powder according to any of Claims 1 to 6, **characterized in that** it contains 3-20% by weight of nitroglycerin, in particular 4-8% by weight of nitroglycerin for medium calibre or 10-17% by weight of nitroglycerin for small calibre, in the surface layer.
8. Propellant powder according to any of Claims 1 to 7, **characterized in that** the particles have a cylindrical, spherical or sheet-like geometry.
9. Propellant powder according to any of Claims 1 to 8, **characterized in that** the particles have a geometric extension of 20 mm or less.
10. Propellant powder according to Claim 8 or 9, **characterized in that** the geometry of the particles is cylindrical, where a ratio of length (L) to diameter (D), L/D, is 0.25-5 and where a length of the particle is 0.3-10 mm and a diameter of the particle is 0.3-10 mm.
11. Propellant powder according to Claim 8 or 9, **characterized in that** the geometry of the particles is spherical, where a diameter of the particles is 0.3-5.0 mm, preferably 0.5-2.0 mm.
12. Propellant powder according to either Claim 8 or 9, **characterized in that** the geometry of the particles is sheet-like with a thickness of 0.3-5 mm and a diagonal of 1-15 mm.
13. Propellant powder according to any of Claims 1 to 12, **characterized in that** the particles contain crystalline energy carriers and/or high-energy plasticizers or blasting oils as further main components in addition to nitrocellulose.
14. Propellant powder according to Claim 13, **characterized in that** the crystalline energy carrier comprises one or more of the following materials: nitroguanidine, hexogen or octogen and the high-energy plasticizers nitroglycerin, diethylene glycol dinitrate, methyl(2-nitroxy-ethyl)nitramine, ethyl(2-nitroxyethyl)nitramine, butyl(2-nitroxyethyl)nitramine).
15. Propellant powder according to either Claim 13 or 14, **characterized in that** the proportions by weight of the crystalline energy carriers are 0-45% by weight of the mass of the powder, the proportions by weight of the high-energy plasticizers are 0-45% by weight of the mass of the powder and together they make

up no more than 75% by weight of the mass of the powder.

16. Propellant powder according to any of Claims 2 to 5 or 7 to 12, **characterized in that** bismuth(III) oxide is present in a concentration of 0.1-2% by weight, a high-energy plasticizer is present in a concentration of 0-25% by weight and a crystalline energy carrier is present in a concentration of 0-30% by weight and together they make up not more than 50% by weight of the mass of the powder. 5
17. Process for producing a propellant powder according to any of Claims 1 to 16, **characterized in that** the bismuth or the bismuth compound in an amount of at least 0.1% by weight and not more than 2% by weight is subjected together with graphite to a polishing process so that the bismuth or the bismuth compound is introduced into the surface layer of the particle. 10
18. Process for producing a propellant powder according to Claims 1 to 3, wherein green particles are produced from a kneadable composition by extrusion and these green particles are surface-treated to produce powder particles, **characterized in that** elemental bismuth or a bismuth compound, in particular bismuth(III) oxide, is added in an amount of at least 0.1% by weight and not more than 2% by weight as decoppering additive to the kneadable composition before extrusion in order to introduce the bismuth or the bismuth compound into a matrix of the powder particle. 15
19. Process according to Claim 17 or 18, **characterized in that** nitroglycerin is introduced in an amount of 3-20% by weight into the particle by means of a surface treatment. 20
20. Ammunition for small, medium and large calibre having a lead-free projectile and a lead-free igniter containing a pourable propellant powder according to any of Claims 1 to 16. 25

#### Revendications

1. Poudre propulsive pouvant être déversée présentant des grains à base de nitrocellulose contenant du bismuth comme additif de décuivrage, **caractérisée en ce que** le bismuth est contenu dans les grains sous forme de composé du bismuth ou sous forme de bismuth métallique en une quantité de 0,1-2% en poids, le composé de bismuth ou le bismuth métallique se trouvant dans une couche superficielle des grains, de manière telle que le composé de bismuth ou le bismuth métallique présente, dans la couche superficielle, une concentration su-

périeure à celle dans la matrice des grains.

2. Poudre propulsive selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le composé de bismuth est l'oxyde de bismuth (III) ou le carbonate-oxyde de bismuth. 5
3. Poudre propulsive selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, **caractérisée en ce que** le composé du bismuth ou le bismuth métallique est réparti régulièrement dans la matrice des grains. 10
4. Poudre propulsive selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le composé du bismuth est réparti pour moitié dans la matrice des grains et pour moitié dans la couche superficielle des grains. 15
5. Poudre propulsive selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le composé de bismuth ou le bismuth métallique se trouve sous forme de poudre présentant une grosseur de grains inférieure à 100 micromètres, en particulier inférieure à 20 micromètres ou moins. 20
6. Poudre propulsive selon l'une quelconque des revendications 2 à 3, **caractérisée en ce que** l'oxyde de bismuth (III) se trouve en une quantité entre 0,5% en poids et 1,2% en poids. 25
7. Poudre propulsive selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'elle** contient entre 3-20% en poids de nitroglycérol, en particulier 4-8% en poids de nitroglycérol pour un calibre moyen ou, selon le cas 10-17% en poids de nitroglycérol pour un petit calibre, dans la couche superficielle. 30
8. Poudre propulsive selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que** les grains présentent une géométrie cylindrique, sphérique ou en forme de feuille. 35
9. Poudre propulsive selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** les grains présentent une étendue géométrique de 20 mm ou moins. 40
10. Poudre propulsive selon la revendication 8 ou 9, **caractérisée en ce que** la géométrie du corps est cylindrique, le rapport de la longueur (L) au diamètre (D), L/D, valant 0,25-5, et une longueur du grain valant entre 0,3-10 mm et un diamètre du grain valant entre 0,3-10 mm. 45
11. Poudre propulsive selon la revendication 8 ou 9, **caractérisée en ce que** la géométrie des grains est sphérique, un diamètre des grains valant entre 0,3-5,0 mm, de préférence 0,5-2,0 mm. 50

12. Poudre propulsive selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, **caractérisée en ce que** la géométrie des grains est en forme de feuille, d'une épaisseur entre 0,3-5 mm et d'une diagonale entre 1-15 mm. 5
13. Poudre propulsive selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisée en ce que** les grains contiennent, outre la nitrocellulose, comme autres composants principaux, des supports d'énergie cristallins et/ou des plastifiants ou des huiles explosives énergétiques. 10
14. Poudre propulsive selon la revendication 13, **caractérisée en ce que** le support d'énergie cristallin comprend une ou plusieurs des substances suivantes : nitroguanidine, hexogène ou octogène et les plastifiants énergétiques nitroglycérol, diéthylène glycol dinitrate, méthyl-(2-nitroxyéthyl)nitramine, éthyl-(2-nitroxyéthyl)nitramine, butyl-(2-nitroxyéthyl)nitramine). 20
15. Poudre propulsive selon l'une quelconque des revendications 13 à 14, **caractérisée en ce que** les proportions pondérales du support d'énergie cristallin sont situées entre 0-45% en poids de la masse de poudre, les proportions pondérales du plastifiant énergétique entre 0-45% en poids de la masse de poudre et ne représentent, ensemble, pas plus de 75% en poids de la masse de poudre. 25  
30
16. Poudre propulsive selon l'une quelconque des revendications 2 à 5 ou 7 à 12, **caractérisée en ce que** l'oxyde de bismuth (III) se trouve en une concentration entre 0,1-2% en poids, un plastifiant énergétique se trouve en une concentration entre 0-25% en poids et un support d'énergie cristallin se trouve en une concentration entre 0-30% en poids et ne représentent ensemble pas plus de 50% en poids de la masse de poudre. 35  
40
17. Procédé pour la préparation d'une poudre propulsive selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce que** le bismuth ou, selon le cas le composé du bismuth est ajouté, en une quantité d'au moins 0,1% en poids et d'au maximum 2% en poids, à un procédé de polissage ensemble avec du graphite de manière telle que le bismuth ou le composé du bismuth est introduit dans la couche superficielle du grain. 45  
50
18. Procédé pour la préparation d'une poudre propulsive selon les revendications 1 et 3, un corps cru étant préparé par extrusion à partir d'une masse malaxée et ce corps cru étant traité en surface pour la préparation de grains de poudre, **caractérisé en ce que** la masse malaxée est additionnée, avant l'extrusion, de bismuth élémentaire ou d'un composé de bismuth, en particulier d'oxyde de bismuth (III), en une quantité d'au moins 0,1% en poids et d'au maximum 2% en poids comme additif de décuivrage, afin d'introduire le bismuth ou le composé du bismuth dans une matrice des grains de poudre. 55
19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, **caractérisé en ce que** par un traitement de surface, du nitroglycérol est introduit en une quantité de 3-20% en poids dans les grains.
20. Munition pour les petits, moyens et gros calibres, présentant un projectile sans plomb et un allumage sans plomb, contenant une poudre propulsive pouvant être déversée selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

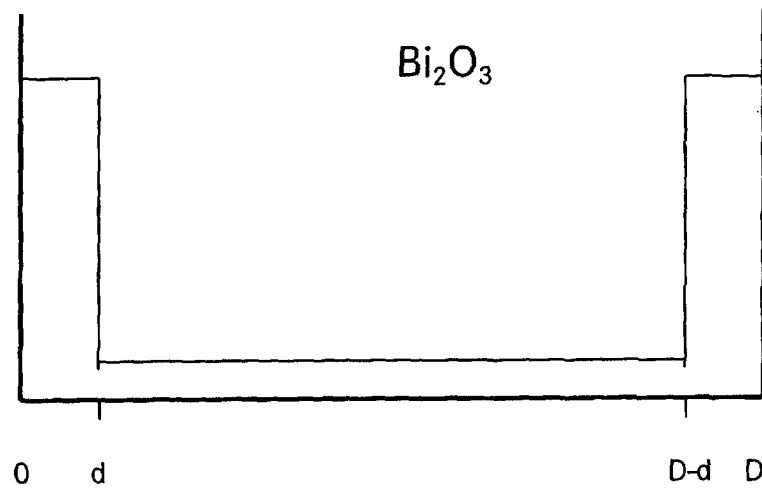


Fig. 1

	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6	Bsp. 7	Bsp. 8	Bsp. 9	Bsp. 10	Bsp. 11	
Grünpulver	Lochzahl	1	1	1	1	1	1	—	7	19	1	
	Aussen-D. Länge Loch-D.	0.73 mm 0.93 mm 0.10 mm	= Bsp. 1	= Bsp. 2	= Bsp. 2	= Bsp. 2	0.75 mm 0.97 mm 0.12 mm	0.39 mm (Kugel)	2.21 mm 2.32 mm 0.16 mm	3.61 mm 3.80 mm 0.12 mm	= Bsp. 1	
	Nitrocellulose	97.4 %	= Bsp. 1	= Bsp. 1	= Bsp. 2	= Bsp. 2	= Bsp. 1	> 80 %	> 90 %	> 75 %	= Bsp. 1	
	Nitroglycerin	—	—	—	—	—	—	10 %	—	—	—	
	Nitroguanidin	—	—	—	—	—	—	—	—	6 %	—	
	DEGN	—	—	—	—	—	—	—	—	18 %	—	
	Dibutylphthalat	—	—	—	—	—	—	4.5 %	—	—	—	
	Campher	—	—	—	—	—	—	—	6.5 %	—	—	
	Diphenylamin	—	—	—	—	—	—	—	1.5 %	—	—	
	Akardit-II	1.5 %	= Bsp. 1	= Bsp. 1	= Bsp. 1	= Bsp. 2	= Bsp. 2	= Bsp. 1	—	—	= Bsp. 1	
	Kaliumsulfat	1 %	= Bsp. 1	= Bsp. 1	= Bsp. 1	= Bsp. 2	= Bsp. 2	= Bsp. 1	—	—	= Bsp. 1	
	Bi2O3	0.35 %	—	—	—	—	—	0.7 %	—	—	0.35 %	
	Oberflächenbehandlung	Nitroglycerin	12.5 %	= Bsp. 1	= Bsp. 1	= Bsp. 2	= Bsp. 2	= Bsp. 1	—	—	—	= Bsp. 1
2-Nitro- diphenylamin		0.25 %	= Bsp. 1	= Bsp. 1	= Bsp. 2	= Bsp. 2	= Bsp. 1	—	—	—	= Bsp. 1	
Polyester		3 %	= Bsp. 1	= Bsp. 1	= Bsp. 2	= Bsp. 2	= Bsp. 1	—	—	—	= Bsp. 1	
Graphit		0.3 %	= Bsp. 1	= Bsp. 1	= Bsp. 2	= Bsp. 2	= Bsp. 1	0.1 %	0.1 %	0.1 %	= Bsp. 1	
Bi2O3		0.35 %	—	—	0.7 %	—	—	0.7 %	0.7 %	0.7 %	= Bsp. 1	
Bi		—	—	0.7 %	—	—	—	—	—	—	—	
(BiO)2CO3		—	—	—	0.7 %	—	—	—	—	—	—	
Zinn-dioxid		—	—	—	—	—	0.7 %	—	—	—	—	
Schüttdichte		940 g/l	943 g/l	940 g/l	920 g/l	945 g/l	925 g/l	923 g/l	966 g/l	1'025 g/l	1'055 g/l	891 g/l
Energieinhalt		3'893 J/g	3'943 J/g	9'318 J/g	9'318 J/g	3'923 J/g	3'919 J/g	3'921 J/g	3'782 J/g	3'236 J/g	3'932 J/g	3'892 J/g

Fig. 2

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- WO 03066544 A [0009]
- EP 1031547 A1 [0010]
- US 20010042576 A1 [0010]
- US 5565643 A [0011]
- EP 0805943 B1 [0011]
- EP 1164116 A1 [0021] [0036]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **W.M. ROBERTSON.** *Decoppering of gun tubes by lead*, Army Armament Command, Rock Island, IL, USA, Gov. Rep. Announce. Index (US, 1975, vol. 75 (23), 164 [0007]