

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 511**

51 Int. Cl.:

C06B 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2016 E 16174834 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 3106449**

54 Título: **Mezcla de imprimación mejorada**

30 Prioridad:

19.06.2015 IT UB20151540

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.06.2018

73 Titular/es:

FIOCCHI MUNIZIONI S.P.A. (100.0%)

Via S. Barbara 4

23900 Lecco, IT

72 Inventor/es:

FIOCCHI, COSTANTINO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 671 511 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezcla de imprimación mejorada

La presente invención se refiere a una nueva mezcla de imprimación mejorada para municiones para armas cortas.

Más específicamente, la presente invención entra en el campo de las mezclas de imprimación para municiones, que debe tener en cuenta los problemas asociados con una reducción de contaminantes ambientales y también problemas relacionados con la necesidad de requisitos de investigación de la búsqueda de residuos después de un tiro. De hecho, cada vez es más importante para las autoridades competentes que las municiones garanticen el desarrollo de indicaciones altamente específicas como elementos de identificación que puedan ser identificados fácilmente en los residuos sólidos detectables después del tiro. Los dos temas están estrechamente relacionados con el análisis de los residuos de balazos, que se efectúa utilizando métodos apropiados tal como la espectroscopía en todo tipo de muestras (telas, metales, plástico, cuero, etc.) y que permite la detección a través de diversos métodos analíticos, tales como, por ejemplo, el análisis de rayos X, el análisis por microscopía electrónica de barrido, etc. efectuado en el pasado identificando específicamente trazas de combinaciones de plomo, antimonio y otros metales pesados. Estos elementos, de hecho, al dar lugar a señales características fácilmente detectables a través de los métodos analíticos anteriores, y como no eran elementos presentes en el entorno como una combinación, permitieron identificar los residuos de balazos después del uso de un arma de fuego. La necesidad de eliminar plomo, antimonio y otros metales pesados por razones de contaminación y, al mismo tiempo, avanzar en la investigación en el campo de la balística, que llevó a la creencia de que algunos de estos elementos o productos formados a partir de estos después del tiro no se pueden en realidad atribuir unívocamente a los residuos de balazos, creó la necesidad de encontrar nuevas sustancias trazadoras.

Estas demandas, por lo tanto, condujeron y continúan conduciendo a una evolución en las mezclas de imprimación.

Como es bien sabido, un imprimador de percusión está presente en la munición, que contiene la llamada mezcla de imprimación que enciende la carga de lanzamiento de la bala y la composición de la mezcla de imprimación es extremadamente importante para obtener un imprimador que tenga las características deseadas de estabilidad, seguridad y sensibilidad para su función específica.

Los requisitos de carácter medioambiental y también en relación con la trazabilidad de los residuos de balazos, después del tiro, han conducido al desarrollo de nuevas composiciones para mezclas de imprimación que, en cualquier caso, deben garantizar ante todo el objetivo principal de la misma mezcla de imprimación especificada anteriormente.

Partiendo por lo tanto de mezclas de imprimación que contienen metales pesados y sus compuestos que, debido a su alta toxicidad, son cada vez menos aceptables, las mezclas de imprimación de acuerdo con el estado de la técnica reemplazaron primero compuestos de bario, antimonio y plomo por peróxido de zinc, óxido de cobre, dióxido de manganeso u óxido de estaño.

Sin embargo, estas formulaciones alternativas no demostraron carecer de inconvenientes que las hicieran en cualquier caso insatisfactorias para resolver el problema técnico previamente especificado: permanece la presencia de una toxicidad residual, los costes de producción son altos, las características de las formulaciones no son estables con una variación en la temperatura y/o tiene una eficacia balística reducida, finalmente las trazas en los residuos de balazos no se pueden atribuir unívocamente a ello.

El peróxido de zinc, por ejemplo, es costoso y difícil de obtener en estado puro, también tiene una sensibilidad reducida a bajas temperaturas.

A modo de ejemplo, el documento EP1230198 describe composiciones de imprimación que, además de diazodinitrofenol y tetraceno, contienen peróxido de cinc en formas especiales. Esto permite que el zinc se emita como óxido de zinc "inofensivo". La composición de imprimación de acuerdo con el documento EP1230198 también prevé una sustancia trazadora seleccionada entre zirconio o elementos pertenecientes a tierras raras.

Como se explicó anteriormente, sin embargo, estas composiciones se caracterizan por una sensibilidad limitada a bajas temperaturas además de una toxicidad residual, específicamente asociada con la presencia de zinc. Otro elemento negativo de las mezclas de imprimación de acuerdo con el documento EP1230198 está relacionado con el hecho de que la elección de elementos pertenecientes a tierras raras comprende, por ejemplo, elementos tales como el cerio que no pueden atribuirse de manera unívoca a los residuos de balazos, sino que, por el contrario, derivan del uso de encendedores: por lo tanto, estos son elementos que de ninguna manera pueden conducir a la conclusión de que su presencia en las muestras analizadas puede atribuirse exclusivamente al balazo. WISE ET AL: "Chemical taggant detection and analysis by laser-induced breakdown spectroscopy", APPLIED OPTICS, vol.47, núm.31, páginas G15-G20 describen la detección de marcadores identificativos químicos (por ejemplo, samario) mediante espectroscopía de degradación inducida por láser. Los marcadores identificativos se pueden utilizar para explosivos. El objetivo general de la presente invención es, por lo tanto, superar los inconvenientes indicados anteriormente, proporcionando una mezcla de imprimación que tenga altas características balísticas de estabilidad, seguridad y sensibilidad, que no contenga metales pesados u otros compuestos inaceptables por su toxicidad y, al mismo

tiempo, que tenga residuos de balazos que puedan identificarse de manera simple y fiable científicamente, sin el riesgo de que esta identificación sea el resultado de una contaminación ambiental y, por lo tanto, altamente específica.

5 Por lo tanto, un objeto de la presente invención se refiere a una mezcla de imprimación caracterizada porque comprende silicato de aluminio en una cantidad que no exceda de 30%, y preferiblemente en una cantidad que oscile de 15 a 25% en peso, titanio en una cantidad que oscile de 1 a 10%, preferiblemente de 2 a 7% en peso, óxido de samario en una cantidad que oscile de 5 a 20%, preferiblemente de 8 a 16% en peso, todas las cantidades se refieren al peso total de la mezcla de imprimación.

10 La mezcla de imprimación de acuerdo con la presente invención comprende por lo tanto un agente sensibilizante que no pertenece a la categoría de metales pesados, y específicamente silicato de aluminio y una sustancia trazadora para la detección e identificación científica de residuos de balazos, que es fiable, simple y sin el riesgo de que esta identificación sea el resultado de una contaminación ambiental, que es samario o un compuesto de los mismos, en una mezcla con titanio, en una forma de metal finamente dividida.

15 Más específicamente, la mezcla de imprimación de acuerdo con la presente invención también comprende un compuesto de potasio en una cantidad de más de 10% en peso. El compuesto de potasio preferido es nitrato de potasio en una cantidad superior a 25% y, más preferiblemente, superior a 30% en peso con respecto al peso total de la mezcla de imprimación. Una cantidad de nitrato de potasio que varía de 30 a 40% en peso es particularmente ventajosa para la calidad de la mezcla de imprimación.

20 El principal explosivo de la mezcla de imprimación de acuerdo con la presente invención es preferiblemente diazodinitrofenol en una cantidad que varía de 22 a 32% en peso, preferiblemente de 25 a 30% en peso, incluso más preferiblemente igual a 27% en peso, y el explosivo secundario es preferiblemente tetraceno en una cantidad que varía de 2 a 7% en peso, preferiblemente igual a 4% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de imprimación.

25 Además, la mezcla de imprimación de acuerdo con la presente invención también puede comprender preferiblemente un aglutinante tal como nitrocelulosa en una cantidad que varía de 2 a 5% en peso, preferiblemente de 3 a 4% en peso, y un agente tal como pentrita, en una cantidad que varía de 2 a 7% en peso, preferiblemente de 3 a 4% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de imprimación.

La mezcla de imprimación preferida de acuerdo con la presente invención es una mezcla de imprimación que consiste en

30 diazodinitrofenol en una cantidad que varía de 22 a 32% en peso;

tetraceno en una cantidad que varía de 3 a 5% en peso;

nitrato de potasio en una cantidad que varía entre 25 y 35% en peso;

nitrocelulosa en una cantidad que varía de 2 a 4% en peso;

silicato de aluminio en una cantidad que varía de 16 a 24% en peso;

35 pentrita en una cantidad que varía de 2 a 4% en peso;

metal de titanio en una cantidad que varía de 3 a 7% en peso;

óxido de samario en una cantidad que varía de 8 a 13% en peso, refiriéndose todas las cantidades al peso total de la mezcla de imprimación.

40 Un objeto adicional de la presente invención también se refiere al uso de la mezcla de imprimación de acuerdo con la presente invención como un elemento generador de residuos de balazos exclusivamente identificables a través del análisis por microscopio electrónico de barrido con una microsonda de dispersión de energía.

45 La mezcla de imprimación de acuerdo con la presente combinación tiene la ventaja de que también comprende un agente sensibilizante que consiste en silicato de aluminio que produce una sensibilidad análoga a la del sulfuro de antimonio, óptima por sus características técnicas, pero ya no aceptable por su toxicidad. Además, las características de sensibilidad, seguridad y estabilidad de la composición de imprimación permanecen estables con una variación de la temperatura, resolviendo también el problema de la inestabilidad a bajas temperaturas, específicas de las composiciones de imprimación que contienen derivados de cinc. En particular, la combinación de silicato de aluminio como agente sensibilizante, con titanio y óxido de samario, permite que se obtenga una mezcla de imprimación con una sensibilidad que sea al menos comparable y a menudo superior a la de las mezclas tradicionales, que también es estable, eficaz y funcional a bajas temperaturas y que resuelve el problema de identificar los residuos de balazos de una manera fiable y simple y sin el riesgo de que esta identificación sea el resultado de una contaminación ambiental.

Los residuos que derivan de esta mezcla de imprimación pueden permitir que se identifique el lote de municiones, por lo tanto, atribuyendo por consiguiente la munición a un determinado proveedor y también identificar al tirador del arma de fuego.

5 Los residuos de balazos que se derivan de la munición que utiliza la mezcla de imprimación de acuerdo con la presente invención contienen trazas no volátiles que proporcionan una indicación altamente específica de estos residuos. Más específicamente, la mezcla de imprimación de acuerdo con la presente invención es particularmente interesante ya que los elementos contenidos en los residuos de balazos proporcionan respuestas fiables y precisas relacionadas con dos esferas diferentes de problemas que se encuentran en las investigaciones criminológicas.

10 Las partículas emitidas por un arma de fuego en el momento del disparo, generalmente indicadas con el acrónimo GSR (por sus siglas en inglés "Gun Shot Residues"), comprenden decenas de compuestos que derivan de los imprimadores, polvos y metal de la bala. Por lo tanto, en lugar del término "residuo de disparo", se utiliza a menudo la abreviatura anterior "GSR". La ciencia forense ha estudiado ampliamente la composición, la morfología y la distribución de estas partículas, ya que su identificación es de ayuda indispensable en las investigaciones criminales.

15 La distribución de partículas GSR de una pistola de 9 mm, por ejemplo, objeto de los análisis descritos en los ejemplos siguientes, en todos los ensayos efectuados, mostró que la dirección principal de eyección de las partículas es aquella a 45° hacia la derecha de la dirección del tiro, con la concentración máxima a una distancia de aproximadamente 3 m del tirador, como se ilustra en la figura 1. El disparo genera partículas que tienen dimensiones relativamente variables y las partículas que se derivan de la mezcla de imprimación tienen dimensiones menores de aproximadamente 10 µm. Por otro lado, las partículas de polvo no quemado del balazo pueden tener dimensiones

20 mucho mayores, de hasta aproximadamente 500 µm. Algunas partículas también se detectan a una distancia de más de 10 m del tirador, la mayoría de ellas sin embargo están dentro de los 7 m.

Un primer tipo de verificación que se lleva a cabo en las muestras recogidas como parte de estas investigaciones se basa en la búsqueda y análisis de partículas que forman residuos de balazo a través de la técnica SEM/EDX, que prevé el uso de un microscopio electrónico de barrido (SEM) para la técnica de observación, junto con una

25 microsonda de dispersión de energía (EDX), que permite el análisis elemental de la muestra, haciendo uso del principio de acuerdo con el cual un haz acelerado de electrones incidentes en una muestra provoca la emisión de los electrones más internos de los átomos de la misma muestra; el posterior retorno a la configuración básica induce la emisión, entre otros, de rayos X con una energía predefinida, específica para cada elemento y en un número proporcional a la concentración del elemento que se analiza en ese momento. Con este tipo de análisis, es posible

30 identificar el lote de municiones, atribuyendo por consiguiente la munición a un determinado proveedor y también identificar al tirador del arma de fuego.

Un segundo tipo de verificación que se efectúa de nuevo en residuos de balazos, mediante métodos de tinción (Chemigraphy), permite revelar partículas de cobre presentes en el polvo de la pistola (y no en la mezcla de imprimación) para identificar la distancia de disparo y proporcionar una mejor reconstrucción de la dinámica con la

35 cual ocurrieron los eventos.

Más específicamente, los ensayos SEM/EDX llevados a cabo en los ejemplos proporcionados a continuación, se realizaron aplicando el siguiente protocolo:

Ensayo SEM/EDX

40 Se fijaron tres disquetes de ensayo (diámetro 12,7 mm) a un soporte (por ejemplo, cartón) de modo que sus asientos formen los ángulos de un triángulo equilátero con un lado de 15 cm, como se representa en la figura 2.

El disquete de ensayo (SEM) tiene una capa adhesiva frente al arma de fuego.

Posteriormente, esta disposición se golpea con la munición que se va a someter a ensayo, utilizando un arma de fuego cuidadosamente limpiada para excluir cualquier contaminación debida a los ensayos de tiro anteriores. Debe

45 mantenerse una distancia de aproximadamente 50 cm entre el soporte y la boca del cañón. La extensión del eje del cañón debe ser perpendicular al baricentro del triángulo formado por los tres disquetes, que debe orientarse con la lámina adhesiva hacia la boca del cañón.

Al tocar en la caja del cartucho de uno de los cartuchos disparados, los residuos de la pistola de referencia se adhieren al disquete (muestra de ensayo de humo de referencia).

50 El análisis de los disquetes golpeados se efectuó por medio de un microscopio electrónico de barrido con una microsonda de dispersión de energía, automáticamente, en comparación con la muestra de ensayo de referencia anterior.

Ejemplos

Algunos ejemplos de la realización de mezclas de imprimación de acuerdo con la presente invención y mezclas de imprimación comparativas se proporcionan a continuación con fines ilustrativos, pero no limitantes de la presente invención.

5 Ejemplo 1

Se formuló una mezcla de imprimación de acuerdo con la presente invención, que tenía la siguiente composición (porcentaje en peso):

Diazodinitrofenol 27%

Pentrita 2%

10 Tetraceno 4%

Silicato de aluminio 21%

Nitrato de potasio 30%

Titanio 5%

Óxido de samario 9%

15 Nitrocelulosa 2%

Dicha mezcla de imprimación aplicada a la munición para un arma de calibre 9 fue sometida a ensayo para verificar sus propiedades en términos de residuos de metales pesados, estabilidad y efectividad balística a diferentes temperaturas, y también en términos de trazabilidad de los residuos de balazos.

20 Residuos de metales pesados: tras el análisis con técnicas de análisis, tales como, por ejemplo, Plasma ICP, la munición con la mezcla de imprimación de acuerdo con el Ejemplo 1 tenía residuos de metales pesados inferiores a 0,01%.

Estabilidad a diferentes T: al aplicar el método EPVAT NATO, se observó que la munición con la mezcla de imprimación de acuerdo con el Ejemplo 1 era estable y balísticamente efectiva a cualquier temperatura de -54°C a + 52°C.

25 Las Figuras 3 y 4 adjuntas a la presente solicitud de patente muestran el análisis SEM/EDX de los residuos de balazos de la mezcla de imprimación sin titanio y óxido de samario como espectro de referencia (figura 3) y los residuos de balazos de la mezcla de imprimación de acuerdo con el Ejemplo 1 (figura 4).

30 La señal de samario está en una posición que es particularmente fácil de detectar, ya que está lejos de las señales de todos los otros elementos presentes en la mezcla de imprimación. Más específicamente, la energía de una de las tres líneas que tienen la mayor intensidad de samario de -1 keV a 15 keV en el espectro de fluorescencia de Röntgen es significativa y se distingue claramente de la de los otros elementos presentes.

Ejemplo 2

Se formuló una mezcla de imprimación de acuerdo con la presente invención, que tenía la siguiente composición (porcentaje en peso):

35 Diazodinitrofenol 25%

Pentrita 3%

Tetrazeno 5%

Silicato de aluminio 20%

Nitrato de potasio 31%

40 Titanio 5%

Óxido de samario 11%

Esta mezcla de imprimación, también aplicada a la munición para un arma de fuego de calibre 9, se sometió a ensayo para verificar sus propiedades en términos de residuos de metales pesados, estabilidad y efectividad balística a diferentes temperaturas, y también en términos de trazabilidad de los residuos de balazos.

Residuos de metales pesados: tras el análisis con técnicas de análisis, tales como, por ejemplo, Plasma ICP, la munición con la mezcla de imprimación de acuerdo con el Ejemplo 2 tenía residuos de metales pesados inferiores a 0,01%.

5 Estabilidad en diferentes T: aplicando el método EPVAT NATO, se observó que la munición con la mezcla de imprimación de acuerdo con el ejemplo 2 era estable y balísticamente eficaz a cualquier temperatura de -54°C a + 52°C.

También en este caso, el samario puede identificarse claramente, incluso cuando está presente en cantidades menores con respecto a los presentes en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3 (comparativo)

10 Se formuló una mezcla de imprimación, que tenía la siguiente composición (porcentaje en peso):

Diazodinitrofenol 25%

Pentrita 3%

Tetrazeno 5%

Silicato de aluminio 20%

15 Nitrato de potasio 31%

Titanio 5%

Óxido de cerio 5%

Óxido de lantano 4%

Nitrocelulosa 2%

20 Esta mezcla de imprimación, también aplicada a la munición para un arma de fuego de calibre 9, se sometió a ensayo para verificar sus propiedades en términos de análisis inequívoco de los residuos de balazos.

25 La figura 5 adjunta a la presente solicitud de patente muestra el análisis REM/EDX de los residuos de balazos de la mezcla de imprimación de acuerdo con el ejemplo comparativo 3, mientras que la figura 6 muestra el análisis REM/EDX de una muestra obtenida del ensayo de guantes de parafina de una persona que no había disparado. Los posibles metales que dan como resultado el espectro de la figura 6 no se deben por consiguiente a residuos de balazos, sino a la contaminación medioambiental debida al entorno de trabajo (por ejemplo, operador de carrocerías, mecánico) o simplemente al uso de objetos que pueden causar una contaminación del usuario con dichos metales (por ejemplo, el uso de encendedores de cigarrillos). La figura 6 indica que el lantano y el cerio pueden estar presentes en el medioambiente y esto hace que la medición basada en la identificación de estos metales no sea fiable ni unívoca: al comparar la figura 5 con la figura 6, es evidente que la presencia de residuos de dichos metales en la figura 5 no puede asociarse con certeza de la presencia de cerio/lantano en la mezcla de imprimación y no es atribuible, por otro lado, al cerio/lantano ya presente en el medioambiente (como se indica en la figura 6).

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una mezcla de imprimación caracterizada por que comprende silicato de aluminio en una cantidad que no excede de 30% y preferiblemente en una cantidad que varía de 15 a 25% en peso, titanio en una cantidad que varía de 1 a 10%, preferiblemente de 2 a 7% en peso, óxido de samario en una cantidad que varía de 5 a 20%, preferiblemente de 8 a 16% en peso, refiriéndose todas las cantidades al peso total de la mezcla de imprimación.
2. La mezcla de imprimación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el titanio está en una forma de metal finamente dividida.
- 10 3. La mezcla de imprimación de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla también comprende un compuesto de potasio en una cantidad de más de 10% en peso, preferiblemente nitrato de potasio en una cantidad de más de 25% y, más preferiblemente, más de 30% en peso con respecto al peso total de la mezcla de imprimación, incluso más preferiblemente de 30 a 40% en peso.
- 15 4. La mezcla de imprimación de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla también comprende diazodinitrofenol en una cantidad que varía de 22 a 32% en peso, preferiblemente de 25 a 30% en peso, incluso más preferiblemente igual a 27% en peso, y tetraceno en una cantidad que varía de 2 a 7% en peso, preferiblemente igual a 4% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de imprimación.
- 20 5. La mezcla de imprimación de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla también comprende nitrocelulosa en una cantidad que varía de 2 a 5% en peso, preferiblemente de 3 a 4% en peso, y/o pentrita en una cantidad que varía de 2 a 7% en peso, preferiblemente de 3 a 4% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de imprimación.
- 25 6. La mezcla de imprimación de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla de imprimación consiste en:
diazodinitrofenol en una cantidad que varía de 22 a 32% en peso;
tetraceno en una cantidad que varía de 3 a 5% en peso;
nitrato de potasio en una cantidad que varía entre 25 y 35% en peso;
30 nitrocelulosa en una cantidad que varía de 2 a 4% en peso;
silicato de aluminio en una cantidad que varía de 16 a 24% en peso;
pentrita en una cantidad que varía de 2 a 4% en peso;
metal de titanio en una cantidad que varía de 3 a 7% en peso;
35 óxido de samario en una cantidad que varía de 8 a 13% en peso, todas las cantidades se refieren al peso total de la mezcla de imprimación.
7. La mezcla de imprimación de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla de imprimación se selecciona entre las siguientes mezclas:
a) diazodinitrofenol 27%; pentrita 2%; tetraceno 4%; silicato de aluminio 21%; nitrato de potasio 30%; titanio 5%;
40 óxido de samario 9%; nitrocelulosa al 2%, siendo todas las cantidades en peso y refiriéndose al peso total de la mezcla de imprimación, o
b) diazodinitrofenol 25%; pentrita 3%; tetraceno 5%; silicato de aluminio 20%; nitrato de potasio 31%; titanio 5%;
óxido de samario 11%, siendo todas las cantidades en peso y refiriéndose al peso total de la mezcla de imprimación.
8. El uso de la mezcla de imprimación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como elemento generador de residuos de balazos detectables de manera unívoca mediante análisis de microscopía electrónica de barrido con microsonda de dispersión de energía.

Distribución del residuo de disparo (Elsevier Science Ireland Ltd)

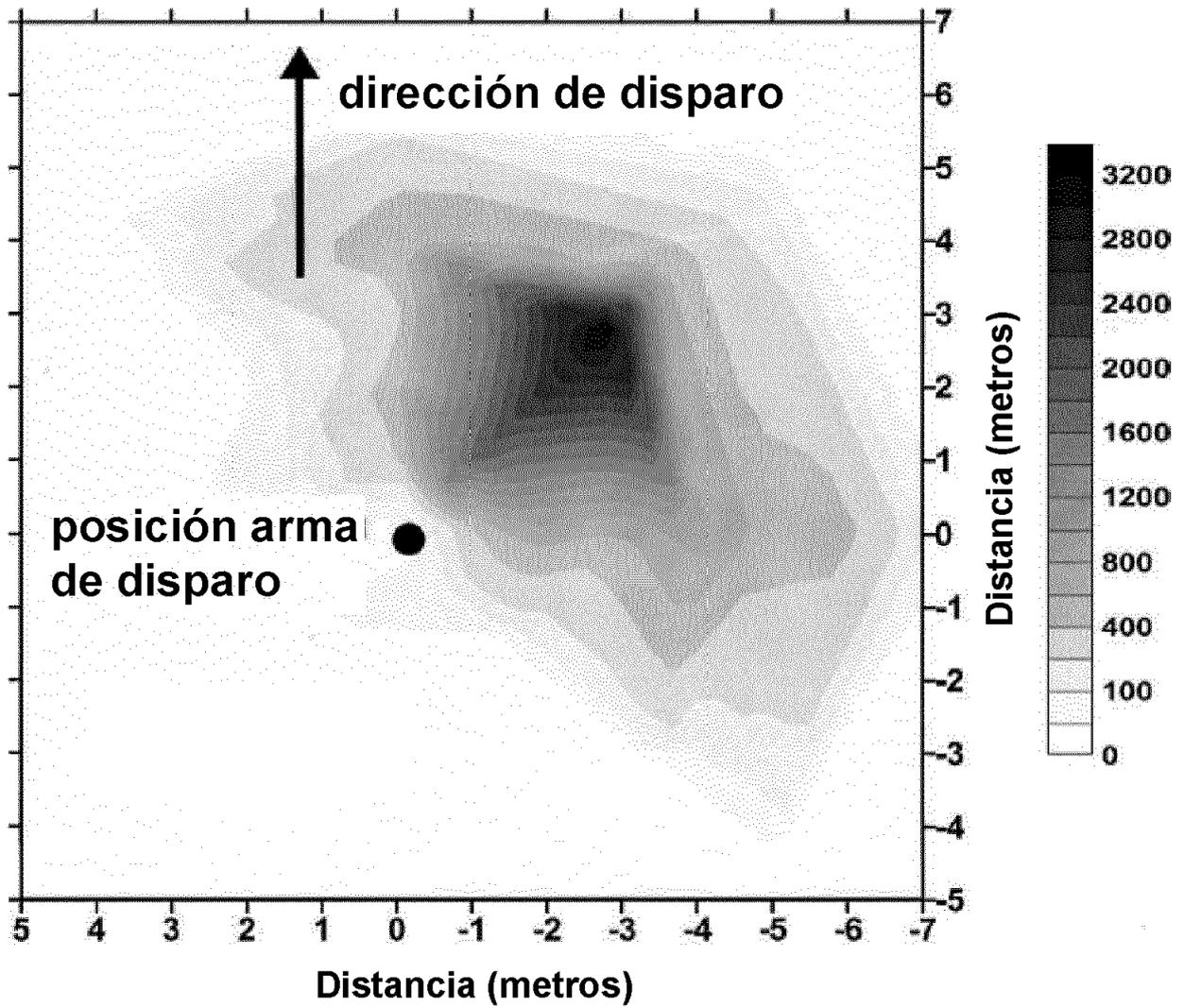


Fig. 1

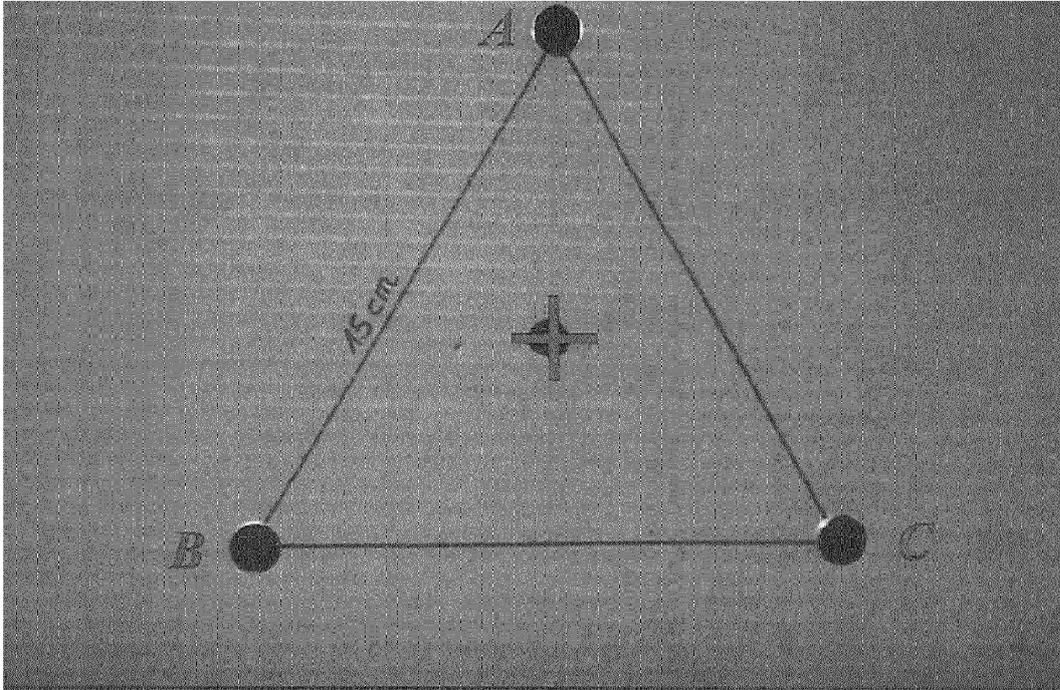


Fig. 2

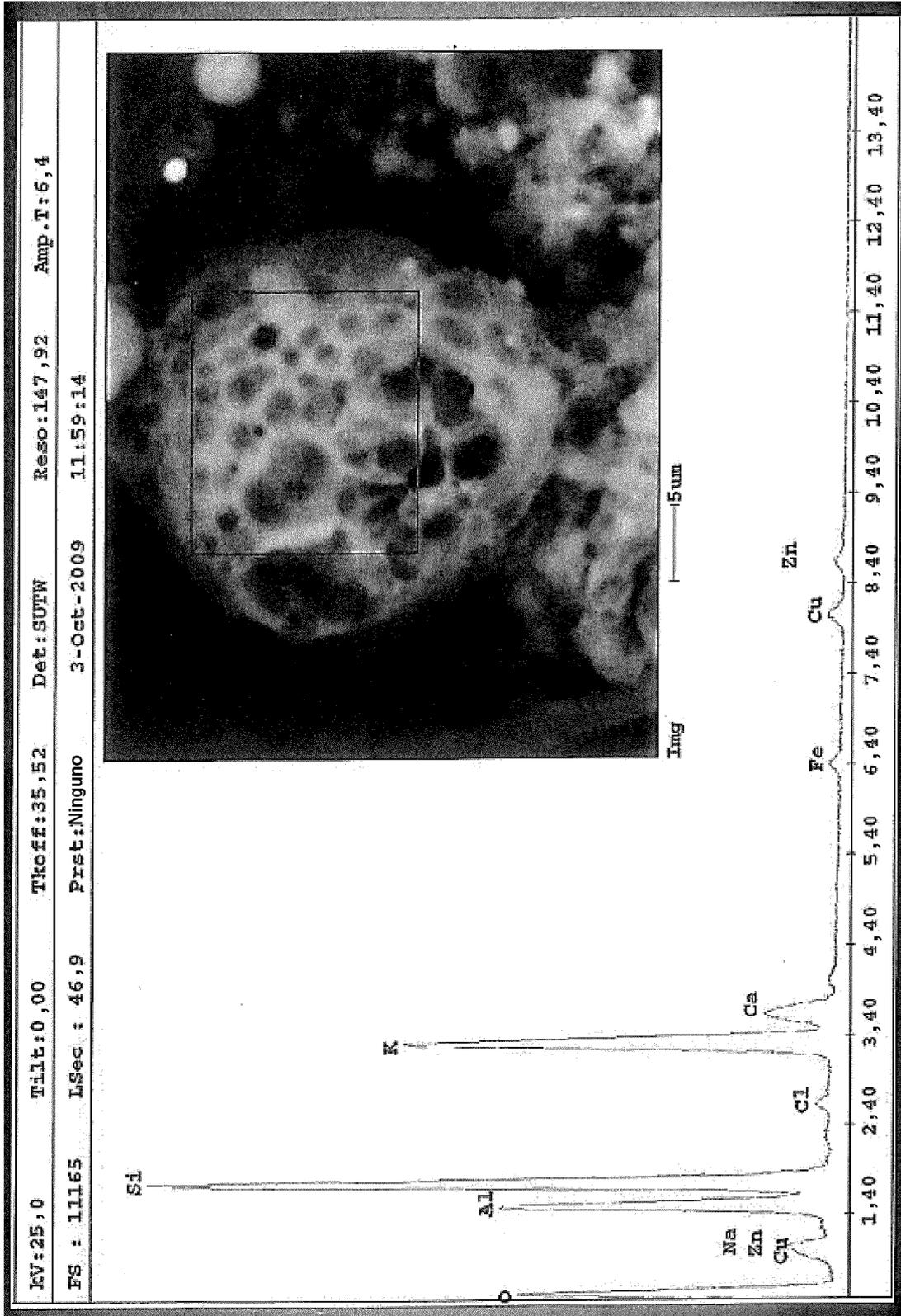


Fig. 3

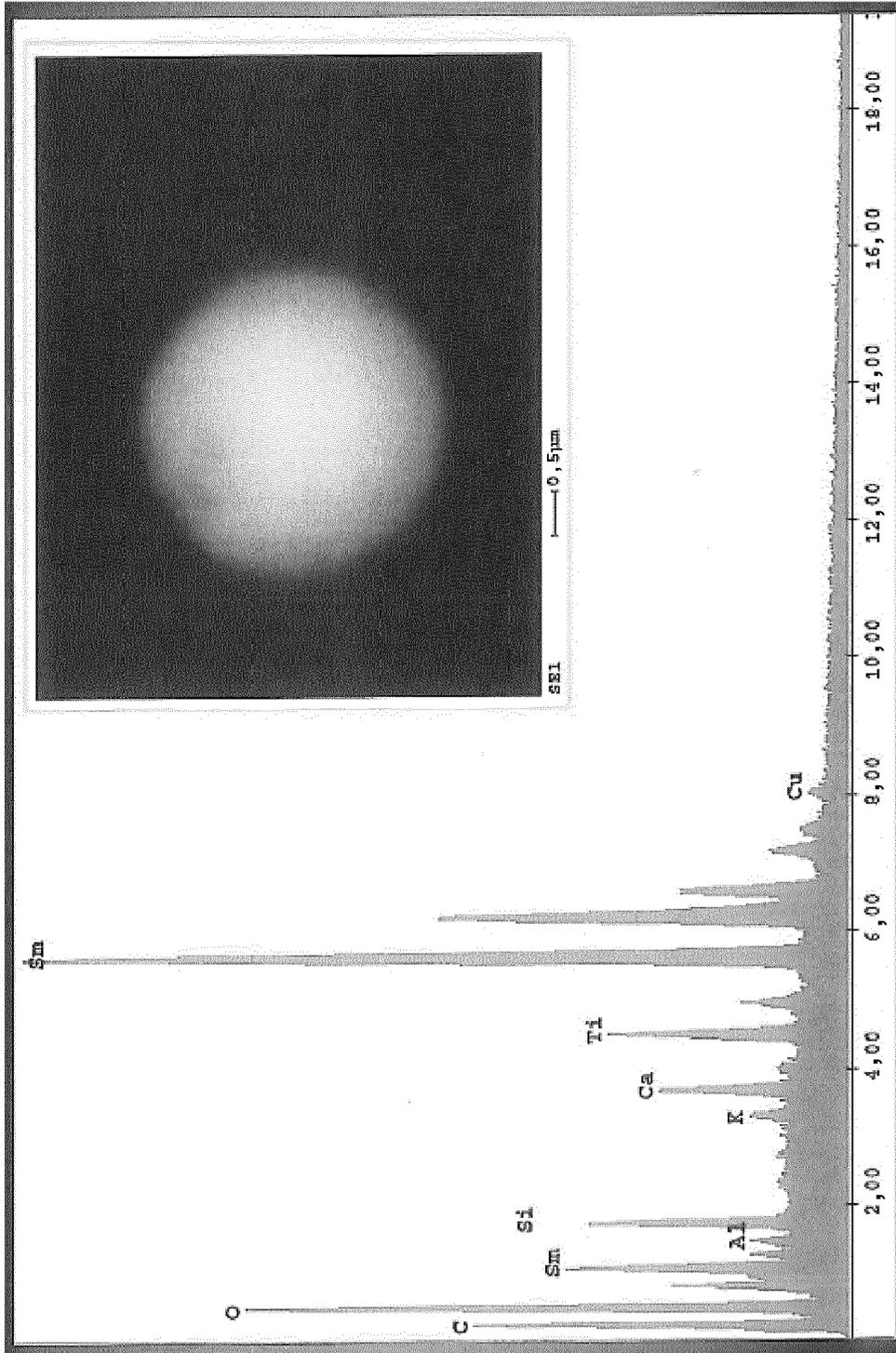


Fig. 4

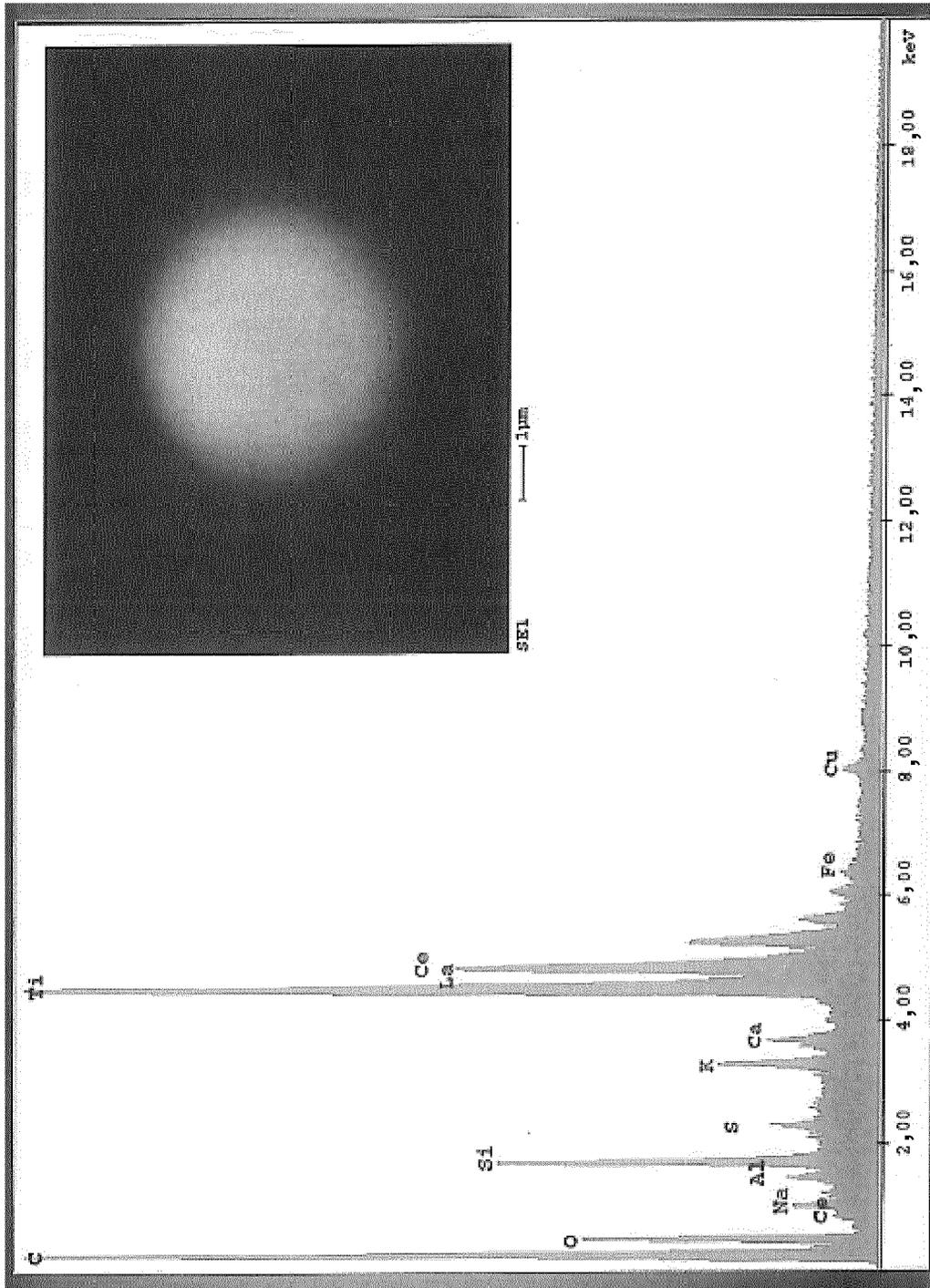


Fig. 5

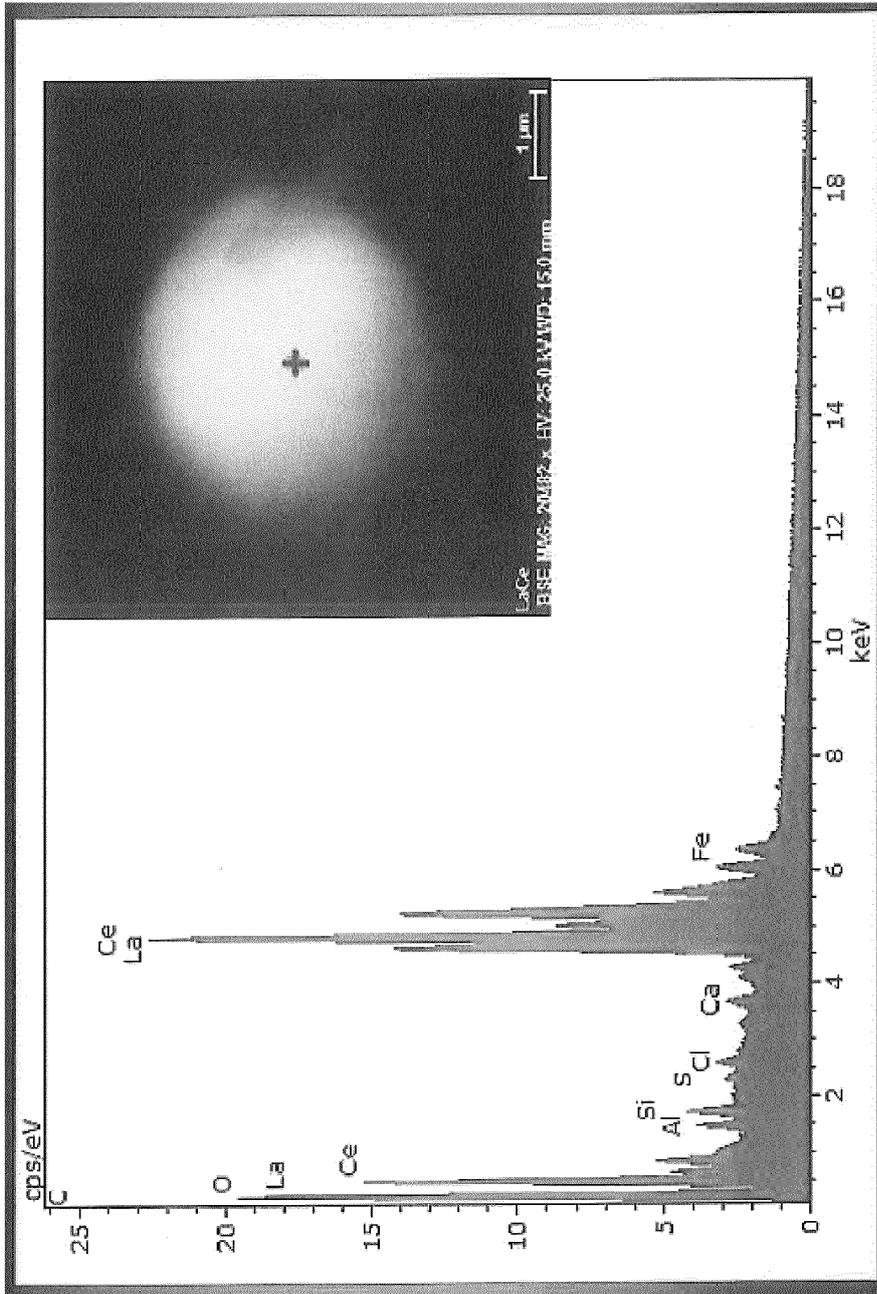


Fig. 6