

# シラスの工業的利用に関する研究 (第 11 報)

シラスバルーンの無電解ニッケルメッキ

島田 欣二・福重 安雄・井手上 富生

(受理 昭和 47 年 5 月 31 日)

## STUDIES ON THE INDUSTRIAL APPLICATION OF SHIRASU (Report 11)

Electroless Nickel Plating on the "Silas Balloons."

Kinji SHIMADA, Yasuo FUKUSHIGE  
and Tomio IDEUE

The hollow glass microsphere can be produced from the "Shirasu", which is acidic volcanic ejecta and widely in southern Kyushu. This hollow glass microsphere is called as "Silas Balloon". We investigated the conditions for production of Silas Balloon and producibility of it from some Shirasu produced in three districts, Furue, Iwagawa and Shibushi of Kagoshima Prefecture.

Moreover, a study was made of the electroless nickel plating on Silas Balloon and glass sheet. Influence of pH, temperature and concentration of reducing reagent on the rate of plating was examined in acidic electroless nickel plating solutions.

And following results have been obtained.

1) It is optimum to calcine the Shirasu as material at a temperature about 1000°C shortly within 60 seconds.

2) Increasing temperature of plating, pH of plating solution, and concentration of reducing reagent, the rate of plating has accelerated.

3) Optimum plating conditions of electroless nickel plating on Silas Balloon and glass sheet are as follow; compositions of plating solution;  $\text{NiSO}_4$  30 g/l,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  10 g/l,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  10 g/l, temperature of plating; 75~80°C, pH of plating solution 4.5~5.0.

### 1. ま え が き

前報<sup>1)</sup>において、シラスを原料とする微細中空ガラス球（以下シラスバルーンと称する）の試作に関する製造条件とその収率について報告した。シラスバルーンはアルミノシリケートを主成分とする中空ガラス球で、比重が小さく軽量で断熱性があり、酸・アルカリに強く、耐熱性にすぐれ、吸湿量が小さいなどの特長をもっている。このシラスバルーンと金属アルミニウムなど軽金属との複合材料は建材、浮力材その他家電機器の材料として期待されている<sup>2)</sup>。

著者らは電気不導体であるシラスバルーンにニッケルをコーティングすることによって導電性をもたせるため、あるいはアルミニウムより高融点をもつ金属との複合化を目的として、シラスバルーンの無電解ニッケルメッキを試みた。

### 2. シラスバルーン

シラスバルーンの原料として鹿屋市古江産、大隅町岩川産および志布志町産のシラスを用いた。これらのシラス原土を 350~210, 210~149 および 149~74  $\mu$  の 3 段階にふるい振とう機により粒度分級を行なったものをシラスバルーンの原料に供した。

これらの試料を前報<sup>1)</sup>と同様な方法により、1000°C で 60, 90, 120, 150 および 180 秒間焼成してシラスバルーンを製造した。前報<sup>1)</sup>では最も焼成時間が短い場合が 3 分でシラスバルーンの収率も最大であつたので、今回は 3 分以下の焼成時間について検討した。図 1 に示すように、各地産シラスとも 1000°C 焼成の場合、1 分間焼成の場合が最大のシラスバルーンの収率を示している。原料シラスの粒度とシラスバルーンの収率との関係は 210~149  $\mu$  の場合が収率が高い。

表 1 シラスバルーンの化学成分 (%)<sup>3)</sup>

	Ig-loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
A	1.55	76.28	13.58	1.39	0.12	0.06	0.76	0.12	3.69	3.90	101.45
B	1.07	76.85	13.79	1.29	0.05	0.04	0.87	0.19	3.49	3.56	101.20
C	1.52	76.57	13.46	1.22	0.03	0.02	0.78	0.20	2.73	3.05	99.58

A: 44~297 $\mu$  をふるいわけしたシラスを原料としたもの

B: 149 $\mu$  以下に粉碎したシラスを原料としたもの

C: A試料の原料をサイクロンで分級したオーバーフローを原料としたもの

表 2 シラスバルーンの物性<sup>3)</sup>

外見	観	淡褐～白色粉末
掛比	重	0.33~0.57
軟化開始温度 (°C)		900~1000
融解温度 (°C)		1200~1300
熱伝導度 (kcal/m·h·°C)		0.07
吸湿量 (24時間)(%)		0.08

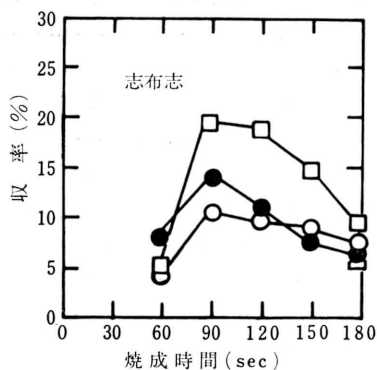
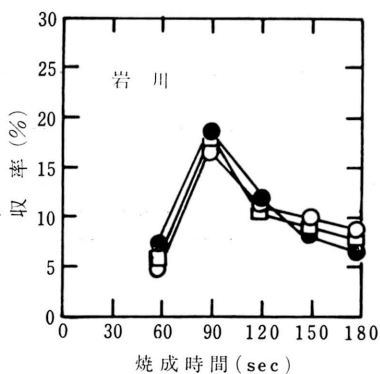
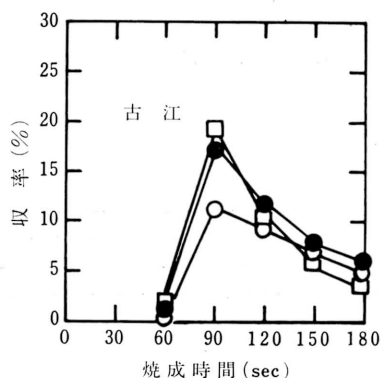


図1 シラスバルーンの収量と焼成時間との関係  
(1000°C 焼成, □ 210~350 $\mu$ ; ● 149~210 $\mu$ ;  
○ 74~149 $\mu$ )

表1<sup>3)</sup>は古江産シラスを分級したものを原料としたシラスバルーンの化学成分であつて、産地が同じであれば原料粒度に関係なくほぼ一定と考えてよい。古江産シラスを原料とするシラスバルーンはアルミノシリケートを主成分とするガラスでシリカ、アルミナに富み、酸、アルカリに対して耐蝕性があり、耐熱性にすぐれ、吸湿性が小さい。表2<sup>3)</sup>にシラスバルーンの物性を示した。

### 3. 板ガラスの無電解ニッケルメッキ

#### 3.1 被メッキ体試料

シラスバルーンの無電解ニッケルメッキに関する基礎条件を検討するため、まず板ガラスについて実験を行なつた。使用した板ガラスは顕微鏡の試料台として用いる極めて平滑、均質なスライドガラスで試験片の大きさは長さ 35 mm、巾 25 mm、厚さ 1 mm の長方形のものである。

#### 3.2 被メッキ体試料の前処理

無電解メッキは表面の触媒作用がメッキ反応に対して極めて重要な役割をするので表面処理を次の順序で行なつた。

##### 3.2.1 表面粗化

ガラス表面は平滑であるため、そのままではメッキ膜の密着性が悪く実用にならない。そのため試料をフッ化水素酸に10分浸漬して表面を粗化し、接触面積を拡げるとともに、凹部形成による投錨効果を利用して密着性の向上をはかつた。

##### 3.2.2 センシタイジング

不導体表面へむらのない無電解メッキ膜を形成する

ため、メッキすべき金属の析出核となる触媒活性金属の微粒をガラス表面各部に一樣に還元分布させるため、特別の還元剤溶液（ $\text{SnCl}_2$  10 g/l +  $\text{HCl}$  40 ml/l）の中に2分間浸漬して被メッキ体ガラス表面をぬらした。この操作をセンシタイジング sensitizing と称し、メッキ金属の析出核の形成を容易にする増感的役割をする<sup>4)</sup>。

### 3・2・3 表面活性化

メッキ金属の成長核となり、メッキ反応の触媒として働らく微粒子を被メッキ体表面に付着させることによつて自動的に反応を始動させ、メッキ膜の密着性を向上させるため表面の活性化を行った。

活性化液としてはパラジウム溶液<sup>5)</sup>（ $\text{PdCl}_2$  2 g, conc  $\text{HCl}$  2 ml,  $\text{H}_2\text{O}$  1000 ml の混合水溶液）を用い、この液に試料を2分間浸漬したのち、過剰の活性化液を除去するため蒸留水にて水洗し、乾燥した。これらの予備処理を行ったガラス板を各種実験に供した。

### 3・3 酸性ニッケルメッキ液の調製

次亜リン酸塩を還元剤とする酸性無電解ニッケルメッキ液は多くの処方がある<sup>6)</sup>。無電解メッキ液はメッキ金属の塩、メッキ液の pH 調節剤、pH 緩衝剤、錯化剤、安定剤などからなっている。本実験においてはメッキ金属塩として硫酸ニッケルと塩化ニッケルを用いた。pH 調節剤および pH 緩衝剤はメッキ速度およびメッキ膜の性状に対して極めて大きな影響を与えるもので、その調節と管理が重要である。すなわち、メッキ反応の進行につれて、金属イオンが減少し、それに応じて水素イオンが増加してメッキ液の pH が低くなり、それにより還元反応の駆動力が小さくなるのでメッキ速度が減少する。それを防ぐため pH 調節剤と pH 緩衝剤をメッキ液に添加するが、本実験ではメッキ液の pH を 4～5 に保つたため酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムまたはオキシ酢酸ナトリウムなどを用いてメッキ液の pH 変化を抑制した。

錯化剤は金属イオンと錯体を形成することによつて沈殿を防止し、所定濃度に溶存させる作用をもつもので、酸性ニッケル液の場合は還元剤として次亜リン酸塩を用いるが、メッキの進行につれて溶液中に亜リン酸イオンが蓄積され、これが遊離ニッケルイオンと結合して亜リン酸ニッケル  $\text{NiHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を沈殿する<sup>7)</sup>。この沈殿は還元反応の触媒として作用するためメッキ液の自然分解の原因となる。これを防止するため

錯化剤を添加して遊離ニッケルイオンを減少させることが必要で本実験では錯化剤としてクエン酸ナトリウムを用いた。表 3 に標準として用いた無電解ニッケルメッキ液の組成を示した。

表 3 標準として用いた無電解ニッケルメッキ液 (g/l)

メッキ液の成分	メッキ液の種類		
	A	B	C
塩化ニッケル ( $\text{NiCl}_2$ )	30	—	30
硫酸ニッケル ( $\text{NiSO}_4$ )	—	30	—
次亜リン酸ナトリウム ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ )	10	10	10
オキシ酢酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )	—	—	10
酢酸ナトリウム ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )	—	10	—
クエン酸ナトリウム ( $\text{CH}_2\text{OHCOONa}$ )	10	—	—

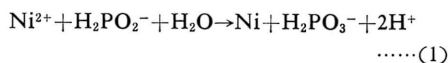
### 3・4 メッキ速度におよぼす因子

無電解メッキ速度は実際面では生産効率の向上のため問題となるが、メッキ膜の性状にも大きな影響を与える。しかし、無電解メッキでは、電気メッキで電流密度を変えて速度を調節するように、任意の速度に調節することは困難である。無電解メッキのメッキ速度におよぼす要因として、温度、メッキ液の pH、金属塩および還元剤の濃度、添加剤および不純物などの影響が考えられる。

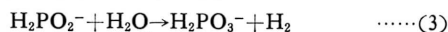
#### 3・4・1 温度の影響

無電解酸性ニッケルメッキ液内で起る化学反応は複雑であるが、主なる反応は次のとおりである<sup>8)</sup>。

##### (1) ニッケルの析出反応



##### (2) 水素ガスの発生反応



メッキ速度はニッケルイオンの還元速度に相当するので、水素ガスの発生反応 (2) は還元剤の利用効率上むしろ抑制すべき反応で、メッキ速度は反応 (1) の温度による影響を考えればよい。

まず、被メッキ体試料であるガラス板の 3・2 の方法により前処理を行ったものを精秤したのち、3・3 の酸性ニッケルメッキ液に浸漬する直前、ニッケルメッキ液と同一温度に加熱された、メッキ液の還元剤より少し高い濃度の次亜リン酸ナトリウム水溶液 (12 g/l) の中に瞬時浸漬する。これは試料に付着している活性化液がメッキ液中へ混入するのを防止するためと無電解メッキ反応を助けるために行なう。

つぎに、油浴中 70, 75, 80, 85 および 90°C の各温度に一定に保持されたメッキ浴槽中に上述の被メッキ体試料を浸漬して無電解メッキを行ない、それぞれの温度について 10, 20, 30, 40, 50 および 60 分経過ごとに試料をメッキ槽から引きあげてメッキ重量を秤量し、メッキ量とメッキ温度および時間との関係に

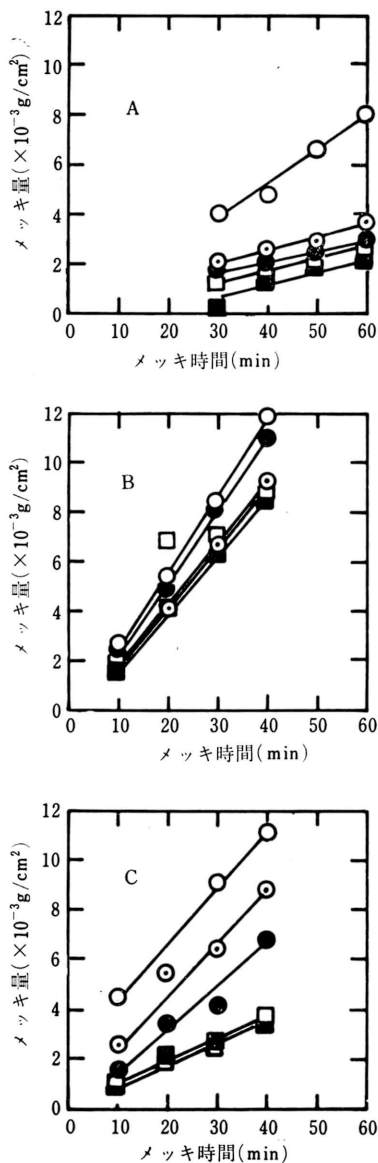


図2 メッキ量と温度との関係

A, B, Cはメッキ液の種類, pH 5.2, 還元剤 10g/l

○ 90°C, ⊙ 85°C, ● 80°C, □ 75°C, ■ 70°C

ついて検討した。メッキ量の測定は試料の単位表面積当りの重量増加 (g/cm²) で表現し、表面粗化による試料の表面積の増加は無視した。A, B および C のメッキ液 pH 5.4 を用いたガラス板のニッケルメッキ量とメッキ温度との関係を図2に示した。

図2に示すとおり、A, B, C のいずれのメッキ液の場合でも同じような傾向を示し、メッキ温度の上昇とともに、またメッキ時間が長くなるにつれてメッキ量は増大した。

さらに 3・4・1 のニッケル析出反応式 (1) に Eyring<sup>8)</sup> の速度式を適用するとメッキ速度は次式で求められる。

$$\text{メッキ速度} = d\text{Ni}/dt = k[\text{Ni}^{2+}][\text{H}_2\text{PO}_2^-] \quad \dots\dots(5)$$

$$= Ae^{-E/RT}[\text{Ni}^{2+}][\text{H}_2\text{PO}_2^-] \quad \dots\dots(6)$$

ここで  $k$  は反応の速度定数、 $A$  は定数、 $T$  は絶対温度、 $R$  は気体定数、 $E$  は反応の活性化エネルギーである。ニッケルイオンと次亜リン酸イオン濃度が一定の場合は (6) 式から

$$\log(\text{メッキ速度}) = (\text{定数}) - (E/2.3R) \times (1/T) \quad \dots\dots(7)$$

が得られ、メッキ速度と  $1/T$  の関係は直線的となる。

図2のメッキ量—メッキ時間直線の傾きから (5) 式によるメッキ速度を求めて、メッキ速度とメッキ温度との関係を表わすと図3のようになり、またメッキ速度の対数と  $1/T$  との関係をとると図4に示すように直線関係が成立する。

図3 および図4 から、メッキ温度 70~90°C, pH 5.2 で還元剤の次亜リン酸ナトリウムを等量用いた場合、メッキ速度は B メッキ液の場合が最大で次いで C, A の順に小さくなる。

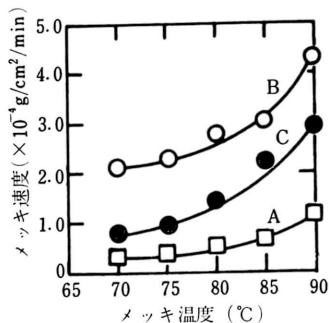


図3 メッキ速度と温度との関係 (A, B, C はメッキ液の種類)



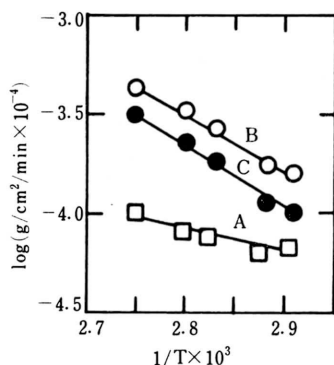


図4 メッキ速度の対数と  $1/T$  との関係  
(A, B, C はメッキ液の種類)

さらに, A, B, C のメッキ液の組成, pH 5.2 のメッキ液におけるニッケルイオン還元活性化エネルギーを (7) 式より G. Gutzeit<sup>9)</sup> の方法によつて求めるとそれぞれ  $-8.5$ ,  $-10.5$  および  $-14.2$  Kcal/mol の値が得られる. この値が比較的大きいことから室温では反応が起りにくく  $60^\circ\text{C}$  以上の温度が必要であることがわかる.

メッキの外観および密着性から, メッキ温度は  $75 \sim 80^\circ\text{C}$  が最適で, あまり高温になるとメッキ反応および水素発生反応が急速におこり, 良好なメッキ膜が得にくい. またメッキ温度が低すぎると, メッキ反応が遅くてメッキに時間がかかり, 被メッキ体とメッキ膜の間から水素ガスがいちじるしく発生するため隙間を生じ, 密着性が悪くなる.

### 3・4・2 pH の影響

酸性メッキ液中のニッケルイオンは, 有機酸が添加されているときでも安定な錯体を形成することは少なく, 遊離ニッケルイオンとして溶存している<sup>8)</sup>. このニッケルイオンの還元電位に対しては pH は直接影響は与えないが, 次亜リン酸イオンの酸化還元電位を卑にずらし, ニッケルの析出反応 (1) の駆動力を増大させ, メッキ速度を大きくすることが考えられる. すなわち, 水溶液中における次亜リン酸の酸化還元電位  $E_p$  は (8) 式で表わされ, 溶液の pH によつて変化し, pH が大きいほど電位は卑になり強い還元力を示す.

$$E_p = -0.50 - 0.06(\text{pH}) \quad \cdots \cdots (8)$$

いま, ニッケルの析出反応 (1) の速度定数  $k$  とその反応の駆動力である電位差  $\Delta E$  との間に Dimroth<sup>10)</sup> の関係が成立すると仮定すると

$$\ln k = a \cdot \Delta E + \text{const.} \quad \cdots \cdots (9)$$

$$k = \text{const.} \cdot e^{a \cdot \Delta E} \quad \cdots \cdots (10)$$

メッキ液の pH の小さいところでは  $\Delta E$  も小さいので

$$k = \text{const.} (1 + a \cdot \Delta E) \quad \cdots \cdots (11)$$

(11) 式をメッキ速度式 (5) に代入すると

$$(\text{メッキ速度}) = \text{const.} (1 + a \cdot \Delta E) \times [\text{Ni}^{2+}] [\text{H}_2\text{PO}_2^-] \quad \cdots \cdots (12)$$

ニッケルイオンと次亜リン酸イオンの濃度が一定のときには,  $\Delta E$  は pH に比例するので (13) 式が得られ

$$(\text{メッキ速度}) = \text{const.} + \text{const.} (\text{pH}) \quad \cdots \cdots (13)$$

メッキ速度は pH と直線関係となる.

メッキ液の pH が大きくなると  $\Delta E$  も大きくなり, (11) 式が成立しないので (10) 式を (5) 式に代入して

$$(\text{メッキ速度}) = \text{const.} \cdot e^{a \cdot \Delta E} [\text{Ni}^{2+}] [\text{H}_2\text{PO}_2^-] \quad \cdots \cdots (14)$$

一定の組成においては

$$\begin{aligned} \log (\text{メッキ速度}) &= \text{const.} + a \cdot \Delta E / 2.3 \\ &= \text{const.} + \text{const.} (\text{pH}) \end{aligned} \quad \cdots \cdots (15)$$

となり, メッキ速度と pH とは対数関係になると考えられる.

メッキ液 A, B および C について, メッキ温度  $75^\circ\text{C}$ , 次亜リン酸ナトリウムの濃度  $10 \text{ g/l}$  と一定とし, pH を 3.5, 4.0, 4.5 および 5.0 と変化させた場合のメッキ時間の経過によるメッキ量の変化を 3・4・1 と同様な方法により求め, その結果を図 5 に示した.

さらに図 5 からメッキ速度を求め, メッキ速度と pH との関係を図 6 に示した. いずれのメッキ液の場合でもメッキ速度と pH との関係は直線的であつて, pH とともに増大している. すなわち, pH 5 まではいずれのメッキ液の場合もニッケルイオンは遊離の状態であつて錯体は形成していないと考えられる. メッキ速度は pH, 温度および還元剤が一定の場合はメッキ液 B, C は同程度で A 液は両者より遅い.

### 3・4・3 次亜リン酸ナトリウムの濃度の影響

一定温度, 一定 pH における酸性メッキ液のメッキ速度はニッケル塩濃度にも次亜リン酸ナトリウム濃度にも関係なく, 両者のモル比にのみ関係すると Brenner ら<sup>5)</sup> は述べ, Gutzeit ら<sup>11)</sup> は緩衝容量の大

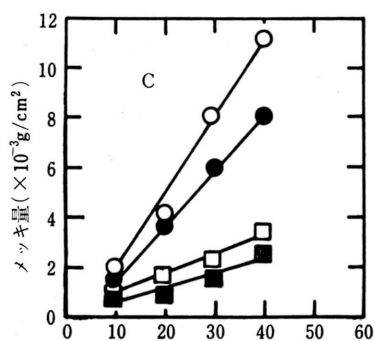
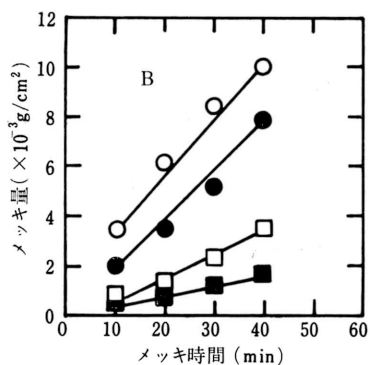
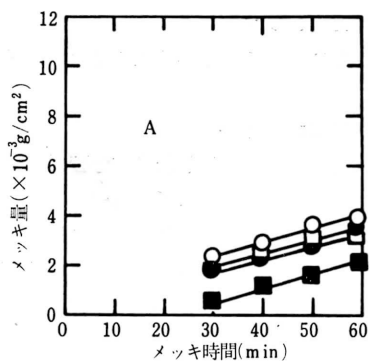


図5 メッキ量と pH との関係

A, B, Cはメッキ液の種類, メッキ温度 75°C.  
還元剤 10 g/l

○ pH 5.0, ● pH 4.5, □ pH 4.0, ■ pH 3.5

きいメッキ液においては, メッキ速度がニッケル塩濃度に関係なく, 次亜リン酸ナトリウム濃度のみに関係することを明らかにしている。

著者らは A ニッケルメッキ液, すなわち塩化ニッケル 30 g/l, クエン酸ナトリウム 10 g/l のニッケルメッキ液について, 次亜リン酸ナトリウムを 1, 2,

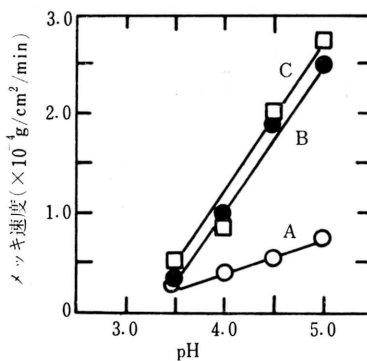


図6 メッキ速度と pH との関係

3 および 4 mol/l と変化させた場合, メッキ速度が還元剤の濃度によつてどのように変化するかをしらべた。メッキ液の温度は 75°C, pH は 5.2 と一定とした。

その結果は図7および図8に示すように, 次亜リン酸ナトリウム濃度の増加とともに, わずかにメッキ速度は上昇する。しかし, 次亜リン酸ナトリウムの濃度

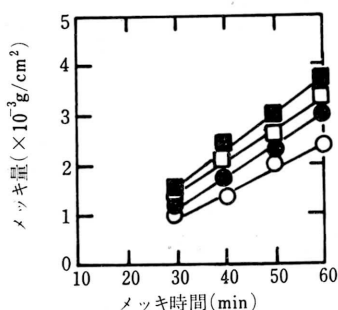


図7 メッキ量と次亜リン酸ナトリウムの濃度との関係

(メッキ液 A, 温度 75°C, pH 5.2, ○ 1 mol/l, ● 2 mol/l, □ 3 mol/l, ■ 4 mol/l)

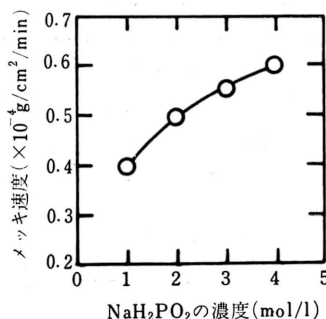
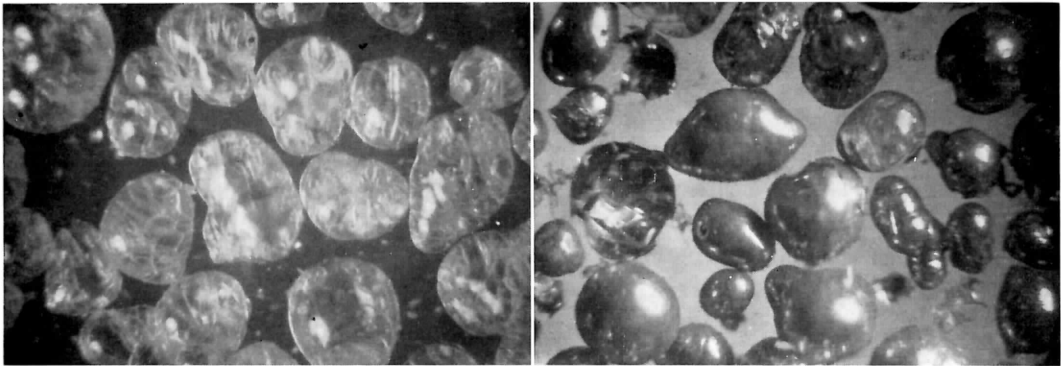


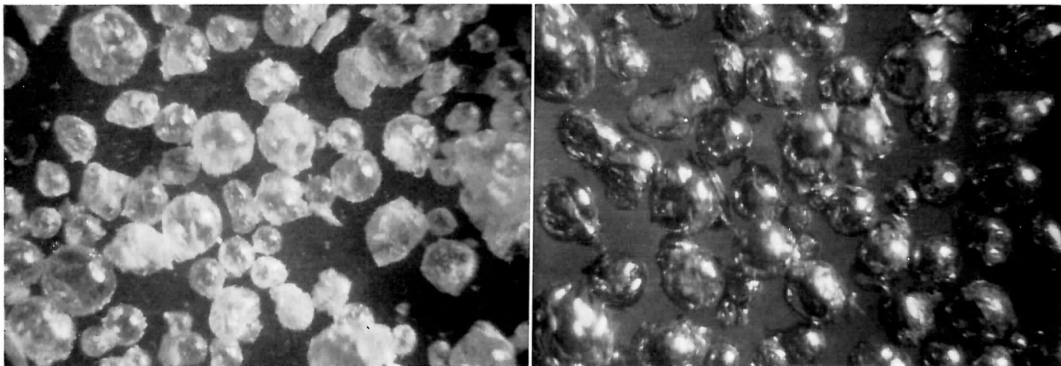
図8 メッキ速度と次亜リン酸ナトリウムの濃度との関係



メッキ処理前 (×30)

メッキ処理後 (×30)

図 9 古江産シラスを原料とするシラスバルーンの顕微鏡写真



メッキ処理前 (×30)

メッキ処理後 (×30)

図 10 岩川産シラスを原料とするシラスバルーンの顕微鏡写真

が増加するにつれて、水素ガスの発生が大きくなるのでメッキの密着性が劣下する。メッキ膜の密着性、外観より還元剤の濃度は  $1 \text{ mol/l}$  が良好であった。

#### 4. シラスバルーンの無電解ニッケルメッキ

薄板ガラスに対する無電解ニッケルメッキの条件を検討して、メッキ液をB液（硫酸ニッケル  $30 \text{ g/l}$ 、酢酸ナトリウム  $10 \text{ g/l}$ ）、還元剤の濃度は次亜リン酸ナトリウム  $10 \text{ g/l}$ 、メッキ温度  $75 \sim 80^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}$   $4.5 \sim 5.0$  の場合がメッキ速度も大で、メッキの外観・密着性などが良好であることがわかった。

これらの条件のもとで古江産および岩川産シラスを原料とするシラスバルーンの無電解ニッケルメッキを試み、それらのメッキ体の顕微鏡写真を図9および図10に示した。

図9および図10に示すとおり、シラスバルーンの無電解ニッケルメッキは比較的容易で、その密着性、

外観も良好である。

#### 5. む す び

シラス3種を  $350 \sim 210$ 、 $210 \sim 149$  および  $149 \sim 74 \mu$  に分級し、 $1000^\circ\text{C}$  で短時間焼成してシラスバルーンを試作した。シラスバルーンの収率はいずれの試料とも  $210 \sim 149 \mu$ 、1分間焼成の場合が最も大きい。

シラスバルーンの無電解ニッケルメッキに関する基礎的実験として試料に薄板ガラス片を用いた。ガラス片をサテン化、センシタイジング、表面活性化などの予備処理を行なつたのち、酸性ニッケルメッキ液を用いて、メッキ速度におよぼす  $\text{pH}$ 、メッキ温度および還元剤の濃度の影響について検討した。無電解酸性ニッケルメッキ液として (A) 塩化ニッケル  $30 \text{ g/l}$  + クエン酸ナトリウム  $10 \text{ g/l}$ 、(B) 硫酸ニッケル  $30 \text{ g/l}$  + 酢酸ナトリウム  $10 \text{ g/l}$ 、(C) 塩化ニッケル  $30 \text{ g/l}$  + オキシ酢酸ナトリウム  $10 \text{ g/l}$  の3種を用い、還元剤と

して次亜リン酸ナトリウムを使用した。いずれのニッケルメッキ液の場合においても、メッキ温度、pH および還元剤の増加にともなつてメッキ速度は上昇するが、あまりメッキ温度が高かつたり、還元剤の濃度が高いと水素ガスの発生がいちじるしくなつて、メッキの外観や密着性が低下する。メッキ速度、メッキの外観や密着性からガラス板の無電解ニッケルメッキはメッキ液 B を使用し、還元剤 10 g/l, pH 4.5~5.0 およびメッキ温度 75~80°C において良好な結果が得られた。

上述のガラス板に対する無電解ニッケルメッキの条件をシラスバルーンに適用し、その密着性や外観などについて検討し、良好な結果が得られた。

本研究費の一部は財団法人大倉和親記念財団の援助によるものであることを付記して感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 島田・福重：鹿大工研究報告, **13**, 52 (1971)
- 2) 諫山：セラミックス, **6**, [11], 899 (1971)
- 3) 諫山・木村・陣内：工業材料, **19**, [8], 84 (1971)
- 4) H. Narucus: "Metallizing of Plastics", (1960)
- 5) A. Brenner, Metal Finishing, **52**, [11], 68; [12], 61 (1954)
- 6) A. S. T. M: Symposium on Electroless Nickel Plating, p. 22 (1957)
- 7) 石橋：金属表面技術, **12**, [3], 94 (1961)
- 8) 金属技術協会編：金属表面技術講座 9「無電解メッキ」朝倉書店 (1970)
- 9) G. Gutzeit, E. J. Ramirez: U. S. pat., 2, 658, 842 (1953)
- 10) Dimeroth, Angew. Chemie, **46**, 57 (1933)
- 11) G. Gutzeit, A. Krieg: U. S. Pat. 2, 658, 841 (1953)