

## 유기감광체의 감광특성에 미치는 고분자의 영향에 관한 연구

문명준 · \*김명숙 · \*이상남 · \*\*민성기 · \*\*\*김은경

부경대학교 공업화학과, \*인쇄정보공학과,

\*\*고분자공학과, \*\*\*한국화학연구소 화학소재단

(1998년 11월 21일 접수, 1998년 12월 20일 최종수정본 접수)

## Effect of Polymer on the Photosensitive properties of Organic Photoconductor

*Myung-Jun Moon · \*Myeong-Suk Kim · \*Sang-Nam Lee*

*\*\*Seong-Kee Min · \*\*\*Eun-Kyoung Kim*

Dept. of Industrial chemistry, \*Dept. of Graphic Arts Information,

\*\*Dept. of Polymer Engineering, Pukyong National University,

Daeyeon-Dong, Nam-Gu, Pusan, South Korea, 608-739

\*\*\*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P. O. Box 107, Yusung, Taejeon, 305-600, South Korea

(Received 21 November 1998, in final form 20 December 1998)

### Abstract

The photosensitive properties and spectroscopic characteristics in the organic photoconductor(OPC) with carrier generation layer(CGL) of poly(vinylbutyral)(PVB) and polycarbonate(PC) doped with titanyl phthalocyanine(TiOPc) were investigated. The change of crystal structure of TiOPc dispersed with PVB and PC was shown by UV-visible reflective spectrum and FT-IR spectrum and mainly caused by the difference of solubility of solvent and the interaction between TiOPc and

binder. The particle size of TiOPc dispersed with PVB measured by SEM was smaller than in PC. The crystal structure of TiOPc dispersed with PVB was amorphous type and in PC was  $\alpha$  type. It was found that the photosensitive properties of OPC were dependent on the change of absorbance and ionization potential of TiOPc occurred from the difference of crystal structure. In this work, the photosensitivity of OPC of TiOPc dispersed with PVB was better than PC due to the crystal type and the smaller particle size.

## 1. 서 론

화상정보 시스템 중에서 현재 가장 보편화되어 있는 컴퓨터, PPC(Plane Paper Copier; 보통지 복사기), 팩시밀리 및 LBP(Laser Beam Printer), LED(Light Emitting Diode) 프린터, 액정 광샤터 프린터 등에는 전자사진용 감광체<sup>1-4)</sup>가 사용되고 있다. 전자사진 감광체 중 유기감광체(Organic Photoconductor : OPC)<sup>5)</sup>는 박막제작을 다양한 모양으로 쉽게 제작할 수 있으며 박막의 내열성과 내습성이 양호할 뿐아니라, 분광감도영역의 조정이 쉽다는 점때문에 수요가 증가하여 현재 보통 프린터에는 일반화 되어 있다. 현재는 한단계 더 나아가 새로운 유기안료를 이용한 기능성 유기박막의 개발과 기록-소거-재기록기능을 가진 광메모리형 유기감광체를 개발하여 고속전자복사 및 연속사용형 유기감광재료의 실현을 눈앞에 두고 있다.

일반적으로 OPC의 감광메카니즘은 코로나대전에 의해 높은 장이 형성된 다음, 광이 조사되면 고분자에 분산되어 있는 전하생성재료(carrier generation material : CGM)에서 발생한 캐리어(carrier)가 전하수송재료(carrier transport material : CTM)를 통해 이동하여 표면전하가 중화됨으로써 화상이 나타나게 된다. 따라서 CGM의 결정 구조나 고분자와의 상호작용, 그리고 분산입자의 분산상태, 즉 입자크기 등은 전하발생효율, 전하주입효율, 캐리어의 수송특성등에 현저한 변화를 가져와 광감도에 영향을 미치게 될 것으로 생각된다.

그러므로, 본 연구에서는 우수한 CGM이라고 할 수 있는 titanyl phthalocyanine (TiOPc)을 화학적 구조가 달라, 극성과 결합력이 다른 고분자에 각각 분산시켜 CGL을 만들고, 이에 대한 분광학적 분석과 photo-induced discharge curve(PIDC)법에 의해 CGL내에서의 TiOPc와 고분자 간의 상호작용에 의한 결정구조나 분산상태의 변화가 감광특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료와 시편제작<sup>6-8)</sup>

사용한 재료는 Fig. 1에서 보여주는 것과 같이 CGM으로 titanyl phthalocyanine (TiOPc : Toyobo color works Ltd. Lot. ID720)을 사용하고, CTM으로는 2,5-bis(4-N-N'-diethylamino-phenyl)-1,3,4-oxadiazole(OXD : 동경화성)을 사용하였다.

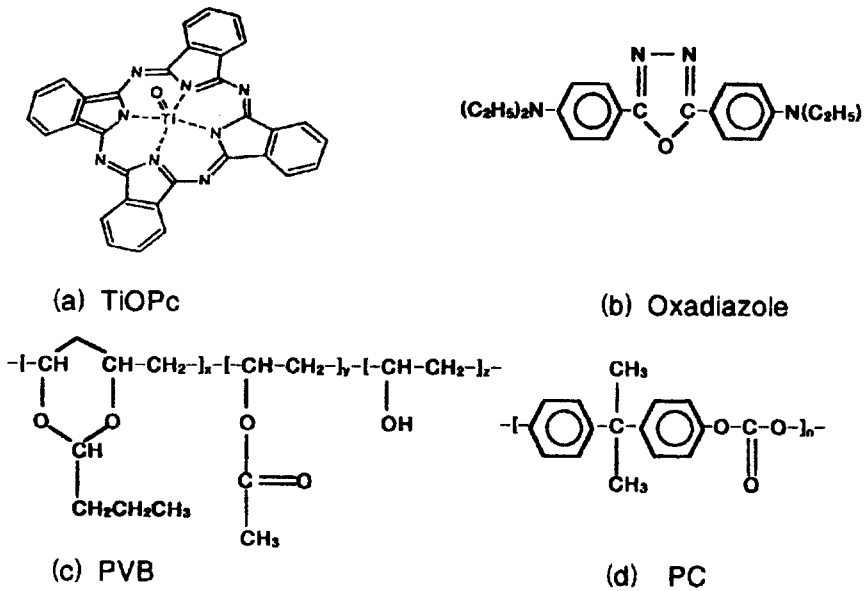


Fig. 1. The chemical structure of (a) carrier generation material, (b) carrier transporting material, (c) poly(vinyl butyral), and (d) polycarbonate.

TiOPc에 대한 바인더로는 poly(vinyl butyral)(PVB : 積水化學工業(株), Slex BX-L)과 polycarbonate(PC : Toyobo Co., Panlite K-1300)를 사용하고, 사용한 용매는 PVB에 대해서는 toluene과 n-butanol을 1:1로 혼합한 혼합용매를 사용하고, PC에 대해서는 tetrahydrofuran(THF : Junsei Chem. Co.)을 사용하였으며, 이들 재료는 정제 없이 그대로 사용하였다.

### 2.2. TiOPc의 분산과 필름제작

CGM인 TiOPc를 PVB와 PC 각각에 대해 무게비 1:1과 1:2 두가지로 혼합한 용액을 10ml vial에 담고, 얼음으로 냉각을 시키면서 초음파 분산기(Sonifier 450 :

Branson)를 이용해 90분정도 분산시켰다. 분산용액 0.01g을 용매로 희석시켜  $10^5$  mol/l로 만들어 자외선 분광 실험용 용액을 만들고, 0.1 wt%로 희석시켜 입자크기 측정용 용액을 만들어, 용액상의 입자 크기를 측정한다. 그리고 원분산액과 5 wt% 바인더 용액은 유리판에 도포해 적외선 분광 측정용 필름을 만든다. 그리고 분산시킨 CGM용액은 기판으로 사용되는 mylar 필름위에 wire bar(Gardner #15)를 사용하여  $0.1\mu\text{m}$  두께로 도포하였다. 그리고 제작한 CGL위에 CTL을 도포하여 단층 CTL로 된 적층형 유기감광체를 만든다. CTM인 OXD는 polyester(Toyobo Co., Viron 200) 용액에 각각 녹여 wire bar(Gardner #50)로 CGL 위에 두께  $15\mu\text{m}$  되게 도포한다.

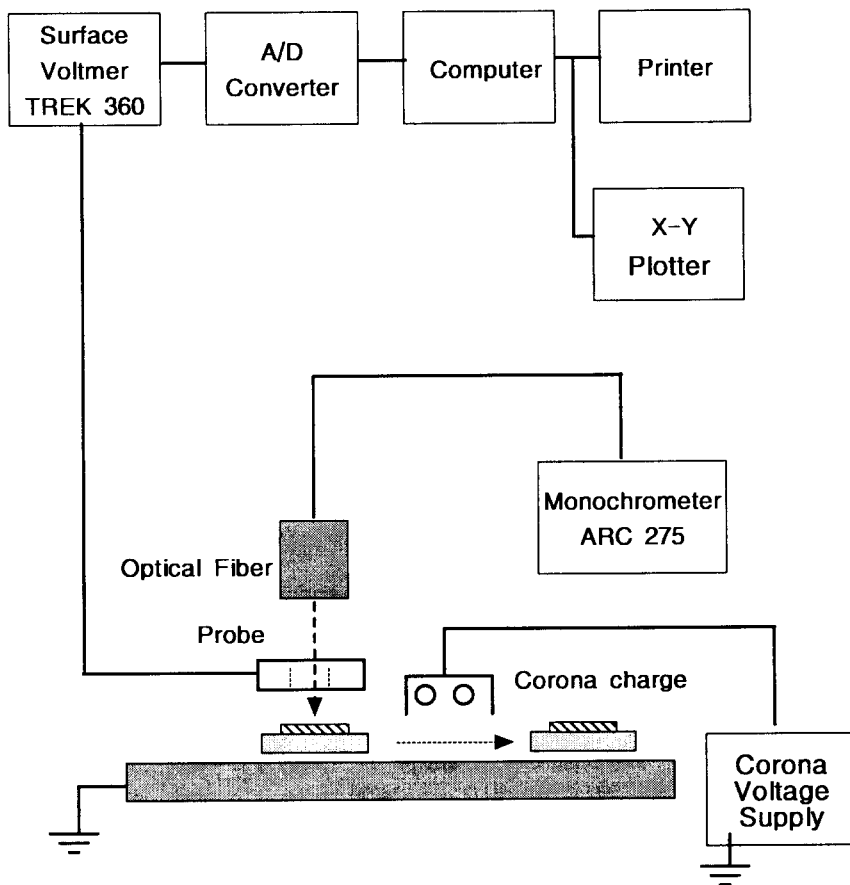


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for the photoinduced discharge curve.

### 2.3. 분광측정과 PIDC측정

TiOPc만의 용액과 TiOPc를 고분자에 분산시킨 두가지 용액에 대해 분산 전후의 자외선 흡광도를 400nm에서 900nm까지 자외선분광기(Milton Roy spectronic 3000 array)를 사용해 흡광도를 측정하고, 고체상의 CGL 흡광도는 Reflectance spectrophotometer(Guided Wave Model 260)을 사용하여 측정하고, 적외선 흡광도는 FT-IR (JASCO FT-IR-5300)을 사용해 각각의 바인더와 TiOPc가 분산된 용액을 필름으로 제작해 80°C로 5시간 진공건조 후 측정하였다. 그리고 용액상의 입자 크기는 입자크기분석기(BI-MAS, Brookhaven Inst. Co.)로 입자크기를 측정한다.

제작된 CGL층의 분산상태를 보기위해 Energy dispersive X-ray(EDX) spectrometer(KEVEX S-2700)를 이용해 표면의 입자분산상태를 관찰한다.

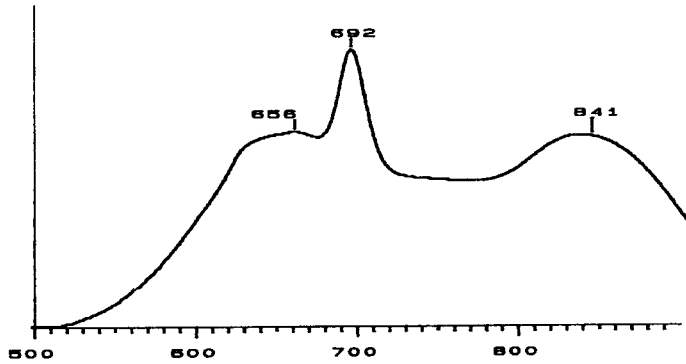
PIDC에 의한 감광특성의 측정은 제작된 유기감광체 필름을 3cm×3cm 크기로 자르고, 시편의 한쪽 모서리 부분을 용제로 닦아 전극으로 만들어 PIDC를 측정한다. 장치는 Fig. 2와 같이 표면전위측정계(electrostatic voltmeter Model 360)와 monochromator(Acton Research Co. : spectropro 275), photometer(Tektronix, J1812)등으로 구성되어 있고 광감쇠(PIDC)와 암감쇠(DDC)를 동시에 측정할 수 있다.<sup>1,2)</sup>

## 3. 결과 및 고찰

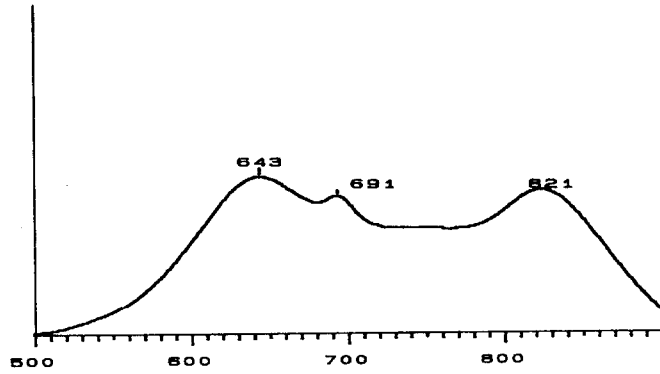
### 3.1. 용액과 고체상에서의 흡광도 측정

Fig. 3은 TiOPc와 PVB의 1:1 용액에 대해 초음파 분산시간을 각각 0분(a), 30분(b), 90분(c)으로해 분산한 다음 자외선 흡광도를 측정한 결과를 나타낸 것이다. TiOPc를 혼합용매에 녹였을 때 나타나는 640nm의 흡수대는 TiOPc분자의 Q-band( $\pi-\pi^*$ 전이)이고<sup>9)</sup>, 820nm 근처의 흡수대는 TiOPc의 결정형태의 변화에 따른 흡수대이고, 692nm의 흡수대는 TiOPc가 용매에 완전히 용해되어 단독으로 존재할 때 나타나는 흡수대로 주위의 화학적 환경 변화에 따라 흡수대가 이동하는 것을 볼 수 있다.<sup>10) 12)</sup> 따라서 분산 시간이 길어짐에 따라 입자의 응집을 나타내는 820nm 흡수대는 단파장으로 이동해 결정입자의 크기가 점점 줄어들어 band gap이 증가하거나 결정형이 변함을 알 수 있고, 대신에 TiOPc 단분자 흡수대인 692nm의 흡수대의 강도는 점점 감소하는데, 이것은 혼합용매의 TiOPc에 대한 용해력이 크지 않고, 주로 고분자를 용해시키는 역할을 함으로써 TiOPc의 단분자들이 새롭게 응집되어 바인더에 분산됨으로써 나타난 것이라 생각된다. 따라서 TiOPc를 분산시키는 과정 중에 사용하는 용매와 바인더는 입자의 재응집에 상당한 영향을 미칠 것으로 생각된다.

(a) Absorbance(arb. u.)



(b)



(c)

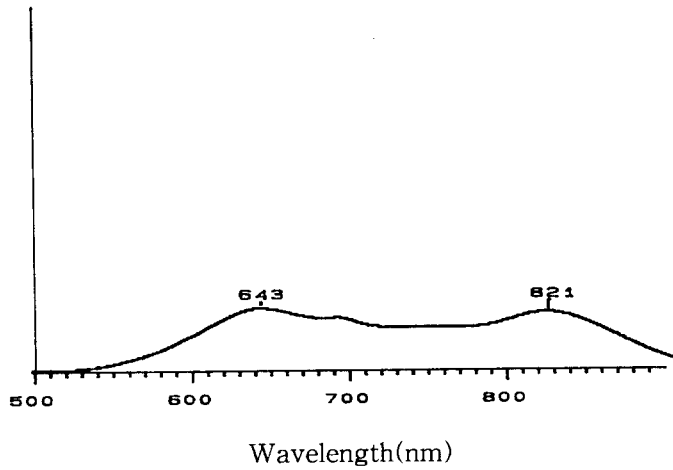


Fig. 3. Time dependence of absorption spectra of TiOPcs dispersed with PVB in toluene/n-butanol(1/1); (a) 0 min, (b) 30 min, and (c) 90 min.

Fig. 4는 PVB를 toluene/n-butanol 혼합 용매에 녹인 다음 용액 : TiOPc를 2 : 1 비율로 섞어 90분 동안 초음파 분산기로 분산시킨 다음 자외선 흡광도를 측정한 결과(Fig. 4(a))와 PVB없이 TiOPc만을 혼합용매에 분산시켜 측정한 결과(Fig. 4(b))를 나타내었다. Fig. 5는 같은 방법으로 PC를 THF에 녹인 다음, TiOPc/용액을 1/2 비율로 90분간 분산시켜 측정한 결과(Fig. 5(a))이고, THF에 바인더인 PC없이 TiOPc만을 분산시켜 자외선 흡광도를 측정한 결과(Fig. 5(b))를 각각 나타내었다.

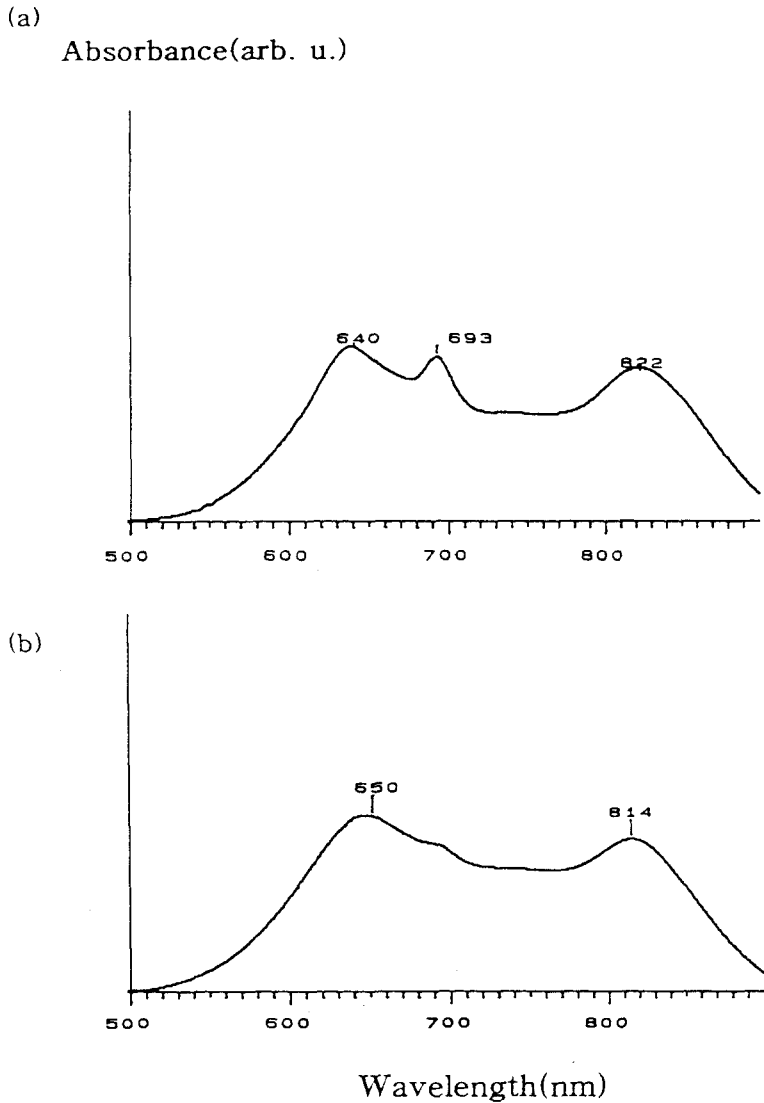


Fig. 4. Electronic absorption spectra of TiOPcs dispersed with PVB in toluene/n-butanol(a) and with toluene/n-butanol(b), respectively.

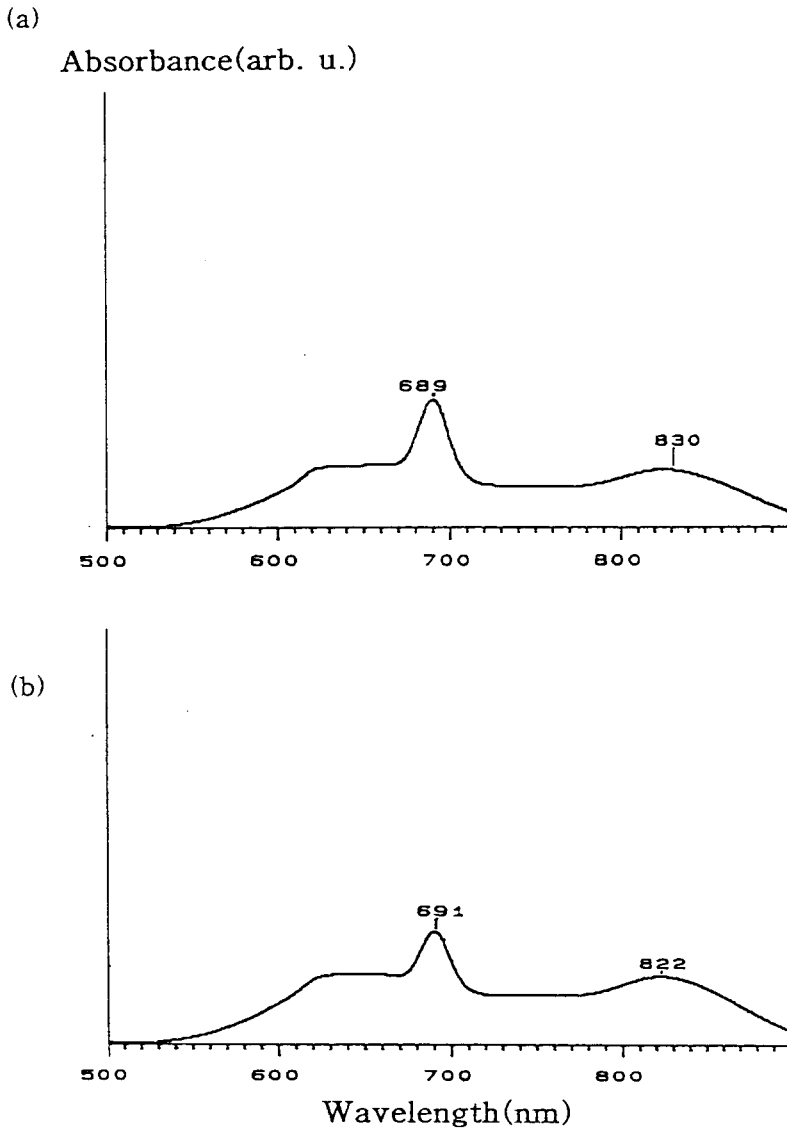


Fig. 5. Electronic absorption spectra of TiOPcs dispersed with PC in THF(a) and with THF(b), respectively.

Fig. 4(b), 5(b)에서 용매가 혼합용매에서 THF로 극성이 증가하면 현저한 흡수대 변화를 보인다. 따라서 THF에서는 690nm의 흡수대가 매우 크게 나타나고 있으나, 혼합용매에서는 이 흡수대가 거의 없어짐을 볼 수 있다. 이는 TiOPc에 대한 THF의 용해력이 혼합용매보다 크고, 90분간의 분산 후에 단분자 TiOPc가 용액내에 존재함을 보여주고, 혼합용매에서는 TiOPc가 작은 결정입자로 응집이 일어남을 나타낸다.



Fig. 4(a)에서 TiOPc/PVB의 비가 1/2 용액에 대해서는 814nm가 822 nm의 장파장으로 이동하고, 특히 Fig. 3(c)와 비교해 보면 Fig. 4(a)는 바인더의 상대적 증가에 따른 흡수대의 변화를 볼 수 있는 것으로 바인더의 양이 증가할 때 TiOPc 단분자에 대한 692nm의 흡수대가 증가하는데 이는 바인더의 양이 늘어나면서 바인더가 단분자의 TiOPc와 상호작용을 하거나 바인더간의 인력이 증가하면서 생긴 여분의 용매가 TiOPc를 다시 용매화 시킨 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 4(a), 5(a)에서 바인더를 함께 분산시켰을 때 흡수대 변화는 TiOPc/PC가 1/2인 용액에서는 822nm 흡수대가 830nm의 장파장으로 이동해 결정입자의 응집을 나타내고 있으나 689nm의 흡수대는 거의 유지되고 있으므로, PC가 혼합되면서 TiOPc일부가 응집되나 THF가 TiOPc를 용해시키는 능력이 혼합용매보다 우수함을 알 수 있다.

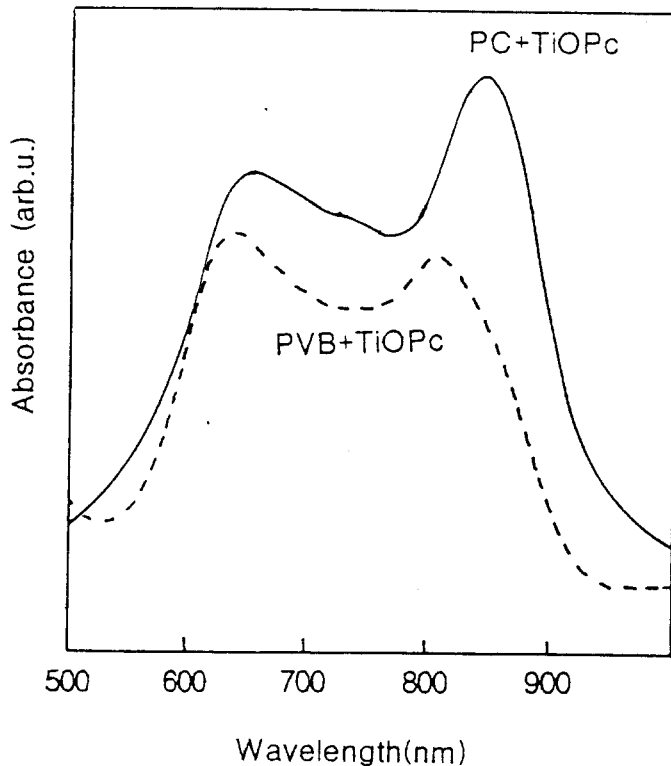
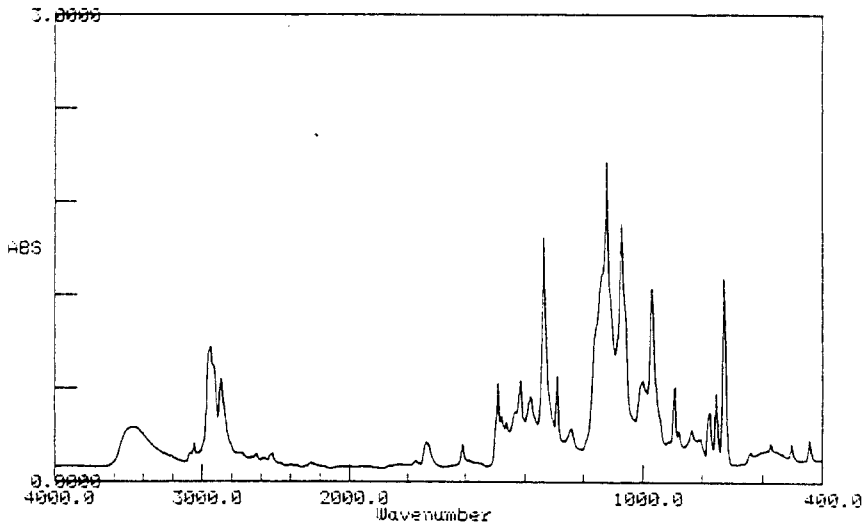


Fig. 6. Electronic absorption spectra of TiOPcs coated on mylar film with PVB( - - - ) and PC ( — )

Fig. 6은 TiOPc/바인더를 1/1로 분산시킨 용액을 mylar 필름에 도포해 만든 CGL에 대한 반사 자외선 흡수 스펙트럼으로 액체상에서의 흡수대 모양과 고체상에서의 흡수대가 PVB와 PC 바인더에 대해 거의 동일한 파장에 나타나므로 분산과정 중에 용매와 바인더에 의해 결정형이 변화되고, 바인더보다는 사용하는 용매가 결정형의 변화에 영향을 미침을 알 수 있었다.

Enokida의 XRD 결과와 비교해 보면 TiOPc는 PVB에서 무정형의 결정구조로 응집되었고, PC에 분산된 TiOPc는  $\alpha$ 형으로 변화되었음을 알 수 있다.<sup>13)</sup> 이는 도포된 다음 용매가 증발하고 고체화되는 과정에서 용매와 바인더인 PC와 PVB의 화학적구조와 TiOPc에 대한 상호작용의 크기에 따라 응집되는 상태가 달라짐을 보여준다. 이것은 PC가 가진 bisphenol-A형 화학구조가 특정한 결정형성을 용이하게 해 응집되는 TiOPc가 특정한 결정구조를 가지게 되고, PVB의 경우는 모노머로 들어간 비닐알코올의 OH기가 TiOPc결정과의 상호작용보다는 바인더간의 상호작용이 더 강해 TiOPc의 결정형성을 용이하게 하는 것으로 생각된다.

(a)



(b)

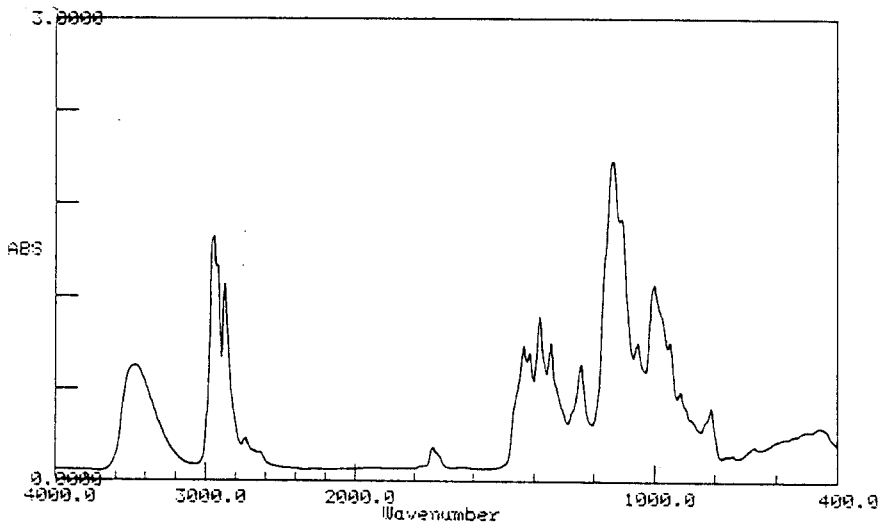
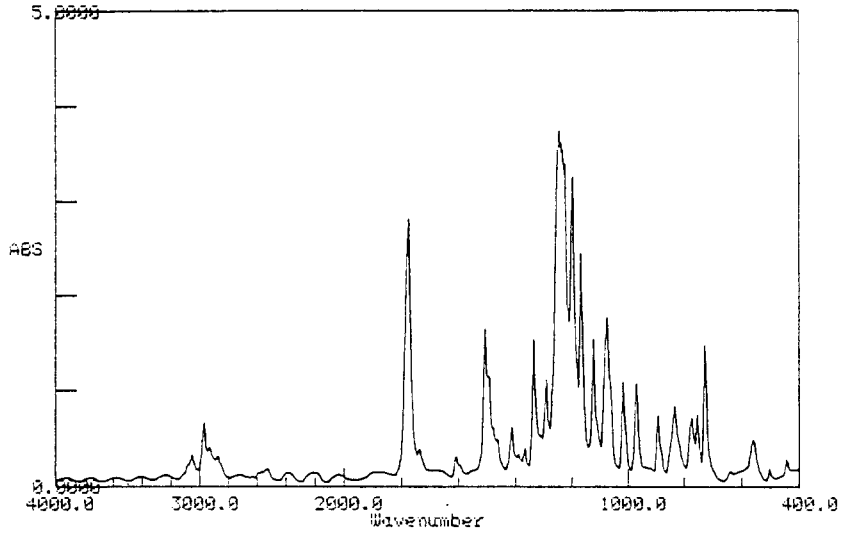


Fig. 7. FT-IR spectrum of TiOPc dispersed with PVB(a) and PVB film(b).

(a)



(b)

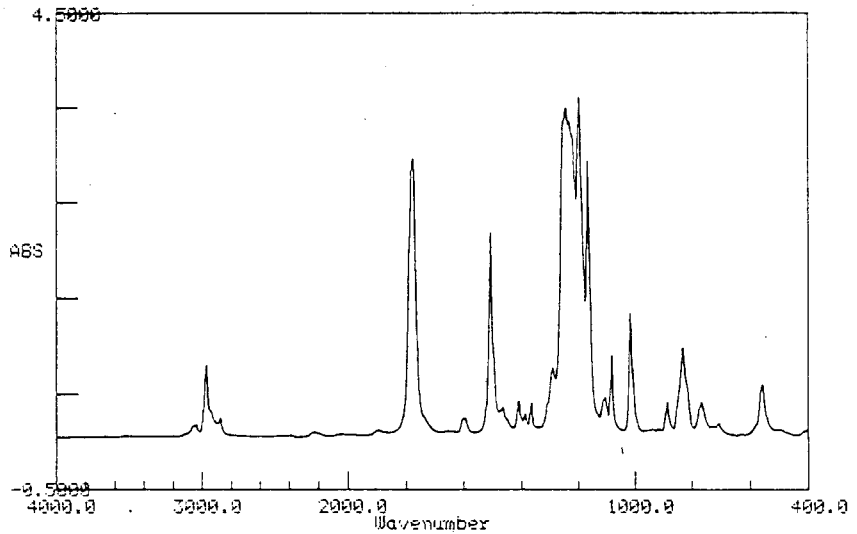


Fig. 8. FT-IR spectrum of TiOPc dispersed with PC(a) and PC film(b).

Fig. 7, 8의 FT-IR 스펙트럼은 PVB에 TiOPc가 분산된 필름의 스펙트럼으로부터 PVB 바인더의 필름 스펙트럼을 제거한 것과 PC에 TiOPc가 분산된 필름의 스펙트럼으로부터 PC 바인더의 필름을 제거한 스펙트럼이다. 두 스펙트럼은 700-850cm<sup>-1</sup>사

이에서 Enokida의 IR 결과와 비교해 보면 PVB에 분산된 TiOPc는 무정형의 결정 구조를 보이고, PC에 분산된 TiOPc는  $\alpha$ 형의 결정구조를 나타내고 있다.

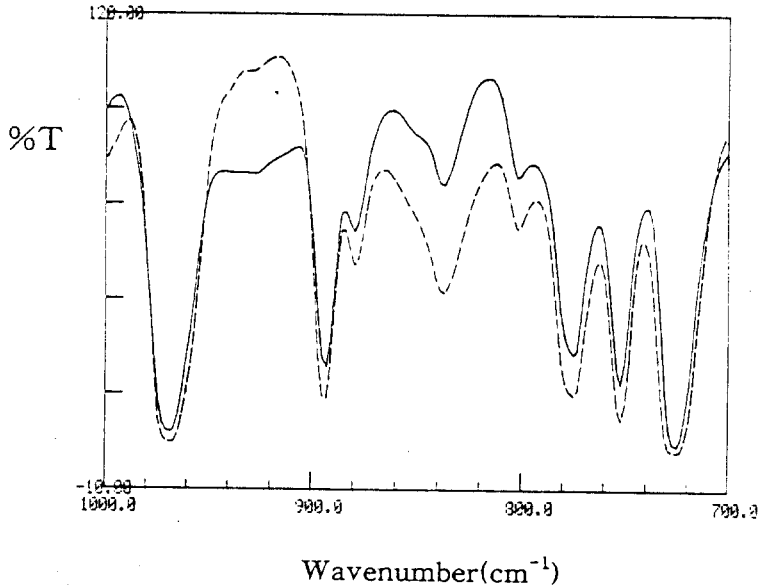


Fig. 9. Comparison difference spectrum( - - - ) of Fig. 7(a) subtracted by Fig. 7(b) for PVB film with difference spectrum ( — ) of Fig. 8(a) subtracted by Fig. 8(b) for PC film.

Fig. 9에서 PVB와 PC에 분산된 TiOPc 흡수대의 비교는 바인더와 TiOPc간의 상호인력에 의해 생기는 흡수대의 변화로서 PC에서 나오는 흡수대로서  $1100\text{cm}^{-1}$  과  $1250\text{cm}^{-1}$  사이에서 나타나는 벤젠환의 C-H bending 흡수대와  $3000\text{cm}^{-1}$  과  $3100\text{cm}^{-1}$  사이에 나타나는 벤젠환의 C-H stretching 흡수대가 상쇄되지 않고 남아 있고, PVB의 OH 흡수대도 TiOPc가 들어가면서 바인더간의 상호인력이 일부 깨어져 TiOPc와 결합해 단파장으로 이동함으로써 상쇄되지 않고 일부가 남게 되고, PC의 경우에도 카르보닐기의 흡수대가 이동해 TiOPc가 바인더와 상호작용을 함을 보여준다. 그러나 TiOPc 분자 고유의 흡수대는 PVB와 PC에서 같은 흡수대에서 변하지 않고, 결정형에 따른 변화만 나타나고 있다. PVB는 초음파분산과정에서 TiOPc를 분산시키는 역할만을 하고, TiOPc원래의 결정형과 분광 특성을 유지한다. 그러나 PC는 용매인 THF의 TiOPc에 대한 용해력이 크므로 고체화하는 과정에서 새로운 결정형으로 변화되어, 분광특성도 변화함을 보여준다. 자외선, 적외선 흡수대의 변화로부터 PVB나 PC 모두 TiOPc와 상호작용을 하고, TiOPc의 분산에 영향을 미침을 알 수 있다.

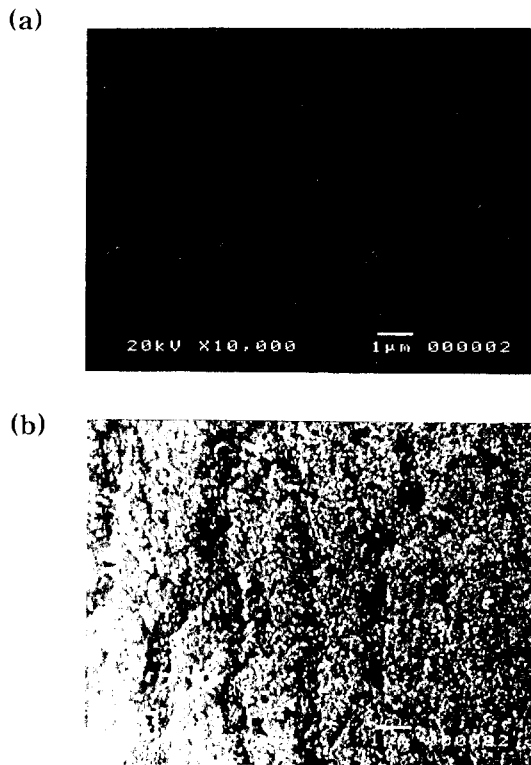


Fig. 10. Scanning electron micrographs of TiOPcs coated on mylar film with with PVB(a) and PC(b).

Fig. 10의 CGL에 대한 전자현미경사진에서 보면 PVB에 분산된 입자가 PC에 비해 더 작고, 고르게 분산되어 있음을 볼 수 있다. 이것은 용액에 대한 입자크기 측정에서는 Fig. 11과 같이 PC에 분산된 용액의 effective diameter가 58.7 nm이고, PVB는 233.8nm로 PC 분산액의 입자가 작고, 작은 입자들이 많이 존재하나 이것은 주로 THF의 극성에서 기인하는 효과로 용매가 증발하고 고체화되는 과정에서 바인더의 극성이 더 높은 PVB가 더 효과적으로 분산시킴을 알 수 있다.

따라서 CGL을 형성하기 위해 TiOPc를 분산시키는 용매와 고분자의 화학구조에 따라 결정구조가 변하고, 분산상태도 달라지므로, 용매와 바인더의 선택은 CTL을 도포한 뒤의 감광특성에도 현저한 영향을 미칠 것으로 생각된다.

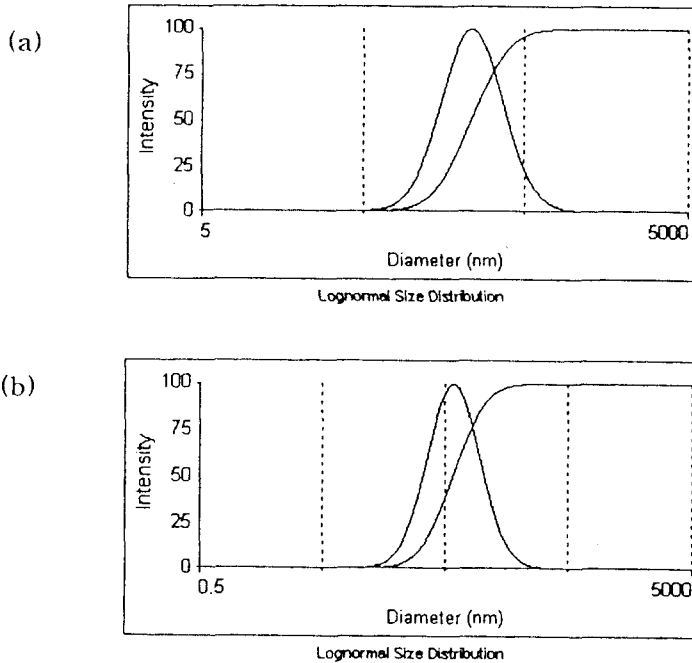


Fig. 11. Effective diameter of TiOPc solution dispersed with PVB(a) and PC(b), respectively.

### 3.2 PIDC의 측정

Table 1은 TiOPc를 분산시킨 바인더를 PVB와 PC로 사용해 만든 CGL 위에 OXD를 CTM으로해 이를 Polyester에 녹여 도포해 CTL을 형성한 다음 PIDC를 측정한 결과를 기술한 것이다. CGL을 만든 바인더와 사용된 용매에 따라 TiOPc의 결정형이 변하고, 입자크기가 변하므로 이에 따라 TiOPc의 파장에 따른 자외선 흡광도가 변하고, TiOPc의 결정형에 따라 이온화 전위도 변하게 된다. 이것은 Fig. 12에서 보는바와 같이 CGM, CTM의 이온화 전위의 차이에서 오는 효과때문에 전하발생효율과 전하주입효율이 변하고 이것에 의해 감광특성도 변할 것이 예상된다. 결과에서 볼 수 있듯이 광감도가 흡광도의 세기에 영향을 받고 전체적으로 PVB의 감도가 PC에 의한 결과 보다 우수하게 나타났다.

이는 분산용 고분자가 PVB에서 PC로 되면서 TiOPc의 결정구조가 amorphous ( $I_p=5.39\text{eV}$ )형에서  $\alpha$ 형( $I_p=5.34\text{eV}$ )으로 변하므로 CTM인 OXD( $I_p=5.74\text{eV}$ )로 주입되는 캐리어의 주입효율이 PVB가 PC에 비해 더 높을 것으로 생각되고, 입자의 크기도 PVB가 적으므로 광흡수가 더 많아 감도가 좋을 것으로 생각된다. Table 1에서 광감도는 PVB가 650, 700nm에서 PC에 비해 더 높고, 750, 800nm에서는 PC가 더 좋은

따른 흡광도에 상당히 의존해 단파장에서는 PVB의 광감도가 높고, 장파장으로 가면  
서 PC가 높음을 보여준다.

Table 1. Photosensitivities of TiOPc dispersed with PVB and PC<sup>a</sup>

Binder	Wavelength (nm)	V <sub>0</sub> (Volt)	V <sub>i</sub> (Volt)	V <sub>r</sub> (Volt)	Δt(sec)	E <sub>1/2</sub> (erg/cm <sup>2</sup> )	Sensitivity (V cm <sup>2</sup> /erg)
PVB	650	-547.9	-379.4	-46.9	2.58	7.74	35.4
	700	-681.2	-489.3	-36.6	2.09	6.27	54.3
	750	-389.6	-301.8	-26.4	2.58	7.74	25.2
	800	-339.8	-282.7	-29.3	2.37	7.10	23.9
PC	650	-622.6	-499.5	-67.4	3.08	9.24	33.7
	700	-458.5	-402.8	-43.9	2.58	7.74	29.6
	750	-440.9	-391.1	-39.6	2.31	6.93	31.8
	800	-470.2	-389.6	-48.3	2.85	8.55	27.5

a : V<sub>0</sub> is the initial dark potential before light irradiation, E<sub>1/2</sub> is the exposures for surface potential to a half, sensitivity is determined by V<sub>0</sub>/2E<sub>1/2</sub>.

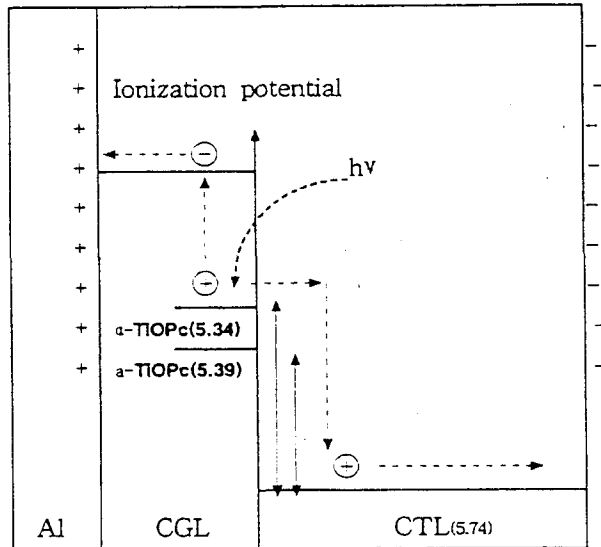


Fig. 12. Carrier generation, injection and transport mechanism in CGL prepared by a(amorphous) type and α type TiOPc.



## 4. 결 론

Organic photoconductor(OPC)를 제작하는 과정에서 사용되는 CGM을 분산시키는 바인더를 PVB와 PC 두가지 종류로 바꾸어 CGL의 분산상태와 결정구조의 변화를 살펴보고, 감광특성에 미치는 영향을 조사하여 다음의 결론을 얻었다.

1. PVB와 PC를 사용하는 데 따른 용매와 바인더와의 상호인력에 의해 TiOPc의 결정구조가 무정형과  $\alpha$ 형으로 변하게 되어 흡광도도 변한다.
2. PVB와 PC로 분산된 OPC의 감광특성은 파장에 따른 흡광도의 세기에 크게 의존한다.
3. PVB에 분산된 입자크기가 PC에서 보다 작으므로, 광감도도 높을 것으로 생각된다.
4. PVB는 단파장에서 PC는 장파장에서 TiOPc의 감광특성이 우수한 것으로 나타나므로 OPC를 제작하는 공정과 사용하는 바인더의 선택에 의해 분광감광영역의 조정도 가능할 것으로 생각된다.

## 감사의 글

이 논문은 1997년도 부경대학교 기성회연구비에 의해 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. R.O. Loutfy, A.M. Hor, G.DiPaoia-Baranyi and C.K. Hsiao, *J. Imag. Sci.*, 29(3), 116(1985).
2. R.O. Loutfy, A.M. Hor and A. Rucklidge, *J. Imag. Sci.*, 31(1), 31(1987).
3. J. Mizuguchi and A.C. Rochat, *J. Imag. Sci.*, 135(3), 32(1988).
4. R.O. Loutfy, A.M. Hor, P. Kazmaier and M. Tam, *J. Imag. Sci.*, 33(5), 151 (1989).
5. 日本電子寫眞學會, *Imaging Today*, 電子寫眞學會誌, 27, 429(1988).
6. S.N. Lee, M.J. Moon, J.T. Yun, J. H. Ro, and T. Kitamura, *J. Korean Imag. Sci.*, 1(1), 1(1995).
7. S.N. Lee, M.S. Kim, M.J. Moon, *J. Korean Printing Soc.*, 12(2), 107(1994).
8. S. N. Lee, M.J. Moon, K. Hoshino, *J. Korean Printing Soc.*, 11(10), 103(1993).
9. T. Enokida and S. Ehashi, *Chem. Lett.* 179(1988).
10. K. Enmanji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, 312(1993).
11. K. Enmanji, *J. Chem. Soc. of Japan*, 664(8), 1995.
12. G. C. Eastmond and S. V. Kotomin, *Polymer*, 35(4), 882(1994).
13. T. Kobayashi, F. Kurokawa, N. Uyeda and E. Suito, *Spectrochim. Acta*, 26A, 1305(1970).