

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C03C 27/12

(45) 공고일자 1993년 07월 14일
(11) 공고번호 특 1993-0006330

| | | | |
|-------------|----------------------------------------|-----------|----------------|
| (21) 출원번호 | 특 1986-0010949 | (65) 공개번호 | 특 1987-0005923 |
| (22) 출원일자 | 1986년 12월 19일 | (43) 공개일자 | 1987년 07월 08일 |
| (30) 우선권 주장 | 812,493 1985년 12월 23일 미국(US) | | |
| (71) 출원인 | 몬산토 캄파니 콜 아놀드 하베이 | | |
| | 미합중국 미조리주 63167 세인트루이스시 노스린드버그 불바드 800 | | |
| (72) 발명자 | 고메즈 일데폰소 루이스 | | |
| | 미합중국 매사추세츠 01106 롱메도우 프랭클린 로드 223 | | |
| (74) 대리인 | 문기상, 조기호 | | |

심사관 : 정상섭 (책자공보 제3333호)

(54) 적층물 내충용 내화제 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

적층물 내충용 내화제 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 적층물 내충(중간충)용 내화제 조성물에 관한 것으로 특히 안전유리 조립체의 내충용 조성물에 관한 것이다.

대항하는 유리 판들에(또는 한쪽은 유리판에 그리고 다른 반대쪽은 경질 열가소성 부재에) 접촉하거나 그 사이에 하나이상의 열가소성 내충을 갖는 내파손의 투명한 적층안전(또는 보호)유리는 자동차, 상업 및 개인 건물의 유리창으로 주로 사용된다.

이러한 보통의 안전유리를 화재시 화염에 노출시키면 거의 즉시로 유리가 균열이 가고 내충이 용융하여 균열을 통해 녹아내리기 시작하고 노출시간 및 화염온도에 따라 수분내에 완전히 연소하게 된다. 계속되는 노출로 유리는 떨어져 나가고 적층은 완전 붕괴된다. 유리창의 보호가 전혀 없게 되면 연기가 구조물의 내부로 들어오고 그 안에 있는 사람에 위해를 주게 되며, 더우기 외기에 대한 방벽이 없어져 화염에 산소가 공급되어 대화재로 악화된다.

이러한 문제를 해결하기 위하여 철망을 넣은 유리를 사용하여 화재시에 유리창을 보강하기도 하지만 창문의 미관을 나쁘게 한다. 안전유리창의 통상적인 중간충용의 대용물로서 무기물 및 겔로 된 내충들을 사용한 것이 상업적으로 판매되고 있는데 이들은 조립체가 불에 노출될때 적층물에 대한 내화성을 제공하도록 유리판 사이에서 거품(foam)형태로 내재하도록 설계되어 있다.

이러한 특수내충 및 겔은 매우 비싸며 비내화재를 사용하는 통상의 안전유리 내충보다 더 색깔(황색)이 있고, 내후성(예를들면 내 UV광성)이 못하다. 그러나 이제 화재위험 상태에서 상승된 온도에 노출되었을때 안전유리 조립체의 질저하를 최소화할 수 있는 개선이 달성되었다. 본 발명의 주목적은 안전유리 조립체에 사용하는 내충에 내화성을 제공함으로써 고온화재에 노출되는 적층안전유리조립체를 원래의 형태로 보전시키는데 있다. 또한 본 발명의 목적은 안전유리 적층의 투명성과 같은 기타 요망되는 성능을 희생함이 없이 적층 중간충에 내화성을 부여하기 위한 첨가제 조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 화염온도에 노출되어도 이러한 물질이 분산되어 내충물질이 분해된 것보다 독성이 더 강한 분해생성물 증기를 발산하지 않는 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 기타 목적은 다음 설명과 청구범위에서 분명해질 것이다.

상술한 목적들은 고열화재에 노출되면 내충의 면전체가 비례적으로 조기에 균일하게 탄 또는 숯(char)을 형성하여 적층물 내충에 대하여 내화성을 부여하는 조성물을 제공함으로써 달성된다. 통상적으로 이웃하고 있는 유리판들 사이의 공간에 있는 흑색 탄형성물은 유리가 화재에 접하여도 원래 구조를 그대로 유지되게 한다. 적층물 층에 내화성을 부여하는 본 발명의 조성물은,

(a) 탄 형성성분(유기 인산화합물이 바람직함)과 산소차단제(유기아인산 화합물이 바람직함)를 함유

하는 가소제 혼합물, 단, 여기서 이 혼합물의 주성분은 탄형성 성분임.

(b) 내충의 화재분해 생성물을 분산시키는 핵제(nucleating agent)로서, 발연실리카(fumed silica)가 바람직함.

(c) 열반응성 접착수지(실리콘수지가 바람직함)로서 이루어진다.

상기 여러가지 기능을 만족시킬 수 있는 가소제 성분은 유기 인산화물 및 유기 아인산화합물의 바람직하다.

내충 수지의 일차가소제인 유기 인산화물은 혼합물의 주성분이며 중요한 것은 인산으로 분해하며 화재노출시에 중합체 기재와 함께 분해하여 탄 또는 숯을 형성하는 역할을 한다. 이러한 기능을 가지는 유기 인산화합물은 미합중국 특허 제3,841,890호에 기재되어 있으며 참고로 여기에 제시한다. 바람직한 유기 인산화물은 트리부톡시메틸포스페이트(펜실바니아 필라델피아 FMC 코퍼레이션에서 입수 가능) 및 이소데실 디페닐포스페이트(몬산토 캄파니의 센티사이저(R) 148에서 입수가능)이다.

탄화(Char formation)는 본질적으로 가소제가 아닌 적합한 인산화물 방염첨가제를 첨가제 조성물에 포함시키므로써 향상된다.

첨가물의 전형적인 것들은 몬산토 캄파니의 포스가아드 상표의 고분자량 포스포리논을 기초로 한 제품이 있다.

이들은 기재 중합체 100부당 약 3-5부의 정도로 사용한다. 화재조건하에서 이 물질들의 분해생성물은 탄화를 위해 얻을 수 있는 배합물중 인산화물의 수준을 증가시키는 역할을 한다.

가소화 내충 조성물의 유효도를 향상시키고, 용융흐름을 촉진하기 위하여 유기 인산화물(이후 설명되는 아인산과 더불어) 이 본 발명의 메카니즘에 기여하는 탄화를 촉진할 정도로 충분히 존재하고 있는 한 탄화를 촉진하지 않는 통상의 비인화물 가소제를 유기 인산화물(포스페이트) 대신에 사용할 수도 있다.

이러한 전형적인 비 인산화물 가소제로서는 트리에틸렌 글리콜디(2-에틸 부티레이트), 디헥실아디페이트, 디옥틸아디페이트, 헵틸 및 노닐아디페이트 혼합물, 디부틸세바게이트, 유변성 세바시드 알키드(oil-modified sebacid alkyls)와 같은 중합성 가소제, 및 미국특허 제4,144,217호에 설명된 것과 같은 아디페이트 알킬벤질프탈레이트의 혼합물이 있다. 유기 아인산화물 성분은 가소제에 첨가되고, 연소의 기본 상태에서 산소를 소비하며, 인산화합물로 산화하여 결국 탄화를 촉진하는 상기 유기인화물 성분을 인산으로 분해하는 것으로서 가소제 혼합물중에 미량 성분으로 존재한다. 또한 이것은 용융되는 동안 열안정성을 증진하고 기재 중합체의 파괴를 최소화하는 것을 돕는다. 유기 아인산화합물로서는 뉴저지, 뉴브런스 워크의 인터스탑/아크조케미칼로부터 CH300로서 입수 가능한 것으로 트리스(이소프로필)포스파이트, 트리스(데실)포스파이트, 트리스(이소데실)포스파이트, 디데실(아릴)포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리아소옥틸포스파이트 및 그 혼합물등이 있다.

산소차단제는 마찬가지로 본질적으로 가소제는 아니나 아인산화물의 산소 배척기능을 완수하는 적합한 산화방지제를 첨가제 조성물에 포함시킴으로써 향상될 수 있다. 대표적인 산소차단제로는 방해서, 저취발성, 고분자량 페놀성의 이르가녹스(시바가이키 상표)를 들 수 있다.

첨가제 조성물이 분산될 내충의 수지가 폴리비닐부티랄(PVB)일때 그것은 내충 박판형성시 용융처리 중의 pH를 조절하기 위하여 PVB 백만부당 300-150부의 인산 2나트륨을 포함하는 것이 바람직하다. 이 나트륨 화합물은 PVB의 고온분해 원인이 되는 산성조건을 중화하는 완충제의 역할을 한다. 이에 대하여는 미국특허 제4,027,069호 실시예 2-4에 자세히 설명되어 있다.

가소제 혼합물중 인산화물 가소제대 아인산화물 가소제의 중량비는 7 : 1 내지 13 : 10이 되어야 하며, 8 : 1 내지 10 : 10이 바람직하다. 본 발명의 내화 첨가물에 함께 함유되는 핵제 및 가열반응성 접착수지(이하에서 더 설명한다)와 함께 존재하는 인산화물과 아인산화물 가소제 혼합물의 양은 약 80 내지 약90중량%이며, 바람직하기로는 첨가물의 85 내지 88중량%가 좋다.

첨가물의 핵제의 기능은 상승된 화염온도에서 가소제로부터 탄화 및 중합물 분해물을 형성하며 화재에 잔존하여 대향된 유리판들을 결합하는 세라믹형 망상조직을 형성하는 숯형성 분해생성물의 분산을 도모한다. 이 망상조직은 과잉의 유리균열을 최소화하고 조립체의 구조적 보전을 돕는다. 이 관점에서 핵제 주위와 그내에서 숯이 형성되는 것으로 믿어지는 숯형성중 팽창된 내충 전체에서 작은 기포가 주목되었다. 핵제없이는 탄화가 불규칙적이며, 큰 기포가 주목되었으며, 유리에 대한 망상조직의 접착이 약해지고 불규칙적이 된다.

또한 폴리비닐부티랄의 내충조성물중 핵제의 존재는 600℃ 영역에서 차등 열분석에 의하여 얻는 발열피크를 약 30℃만큼 상승전이시키는 것이 관찰되었다. 이것은 본 발명의 내화개선이 첨가물의 핵제를 사용하여 달성되는 것을 지지한다.

본 발명의 가소화 배합의 핵제는 핵제가 분산되어 있는 내충에 대하여 어떤 충분한 연무(haze)가 생기는 것을 피하기 위하여 굴절율이 ± 0.03 내이어야 한다. 그 분산성능을 만족하기 위하여는 상승화재 온도조건에서 유리용융이 일어나기 전에 분해하지 않아야 한다.

가공성이며, 미세하고, 고순도의 발연, 무기 실리카(SiO_2)는 바람직한 핵제이다. 본 발명에서의 핵제로서는 0.014미크론의 일차 입도를 가지며, 굴절율이 1.46이며, 순도 99.8%인 등록상표 캐브오일 M-5(캐보트 코퍼레이션)가 잘 적용된다. 더불어, 알.그레이스 캄패니의 등록상표 시로이드 244 및 데구사의 에어로실은 발연실리카로서 본 발명에 기능적으로 사용할 수 있다.

내화첨가물에 가하는 액체의 양은 핵제, 가소제 혼합물과 접착제를 합한 양을 기준으로 약 2 내지 약 8중량%이어야 하며 바람직하기는 2 내지 5중량%를 사용한다.

본 내화첨가물의 열반응성 접착수지 성분은 약 250℃ 즉 가소제 및 모체 중합물의 분해가 일어나기 전의 내충온도에서 화재노출의 전단계에서 작용하게 된다. 이 온도에서 접착수지는 그 자체가 축쇄 결합하고 가열고착되어 모체 중합물과 가소제 성분의 완전유동을 방지한다. 접착수지가 없으면 내충 조성물의 성분이 용융하게 되어 조립체의 하부로 흘러 떨어진다.

내충의 강도가 나빠지고 훼손되는 것을 피하기 위하여 접착수지는 필수적으로 가소화모체 중합물과 같은 굴절율을 가져야 하며 이러한 기재중합체와 반응하지 않는 것이 좋다. 내충 기재수지가 PVB일 때 접착성을 가진 가열반응성 실리콘 수지인 QR-4-3136(다우코닝 제품)가 적합하다.

본 발명 내화 첨가물중의 열반응성 접착수지의 양은 가소성 혼합물, 핵제 및 접착제 전체 양을 기준으로 약 2 내지 2.6 배량적하기는 2.1배량%로 낮출 수 있다.

본 발명 내화성 첨가물의 기재로서 사용되는 수지는 이에 적합하여야 하며 유리에 열적충하여 내파손 안전유리 조립체를 형성할 수 있는 광학적 투명내충을 형성할 수 있어야 한다. 이러한 수지의 예로는 폴리비닐 부티랄, 폴리(에틸렌-비닐아세테이트), 폴리(에틸렌-비닐아세테이트-비닐알콜), 폴리(에틸렌-메틸 메타크릴레이트-아크릴산)등과 같은 폴리비닐아세탈이 포함된다. 공지의 폴리비닐부티랄이 바람직한 수지이다.

일반적으로 바람직한 PVB 수지는 약 50,000 내지 600,000 배량적하기는 150,000 내지 270,000의 스타우딩거 분자량을 가지며, 중량기준으로 폴리비닐아코올로서 계산하여 5 내지 25퍼센트의 아세테이트기 및 잔분이 실질적으로 부티랄로 제조된 것이다. PVB는 중량기준으로 폴리비닐알코올로 계산하여 10 내지 25퍼센트의 히트록실기 및 폴리비닐아세테이트로서 계산하여 0 내지 3퍼센트의 아세테이트기, 잔분은 실질적으로 부티랄데히드 아세탈을 함유하는 것이 좋다.

본 발명에 사용하는 PVB 수지는 몬산토 캄파니의 등록상표 부트바르 수지가 좋다. 이 수지는 폴리비닐 알코올(PVOH)을 산 촉매 존재하에서 부틸알데히드와 반응시키고 축매와 중화, 안정화 및 수지의 건조를 행하는 공지의 수성 또는 용매 아세탈화 공정에 따라 제조한다.

내충의 기재수지로서 PVB와 함께 본 발명의 적합한 첨가물로서의 혼합물에서 얻어지는 내화열 가소성 조성물은 PVB 수지 100부당 이러한 첨가물 약 38 내지 약 46, 배량적하기는 39 내지 41중량부 함유한다. 기타 내충수지와 함께 사용가능한 첨가물의 양은 상기 수준에서 변화할 수 있다. 만일 기재수지가 폴리비닐 아세테이트와 같은 저점도 물질이면 PVB와 같은 고점도 물질보다 양이 적어진다.

본 발명의 내화 첨가물에 추가로 이러한 첨가물을 함유하는 열가소성 조성물 및 이로부터 형성된 내충 필름은 염료, 자외선 안정제, 유리 접착조절 염류등과 같은 추가의 첨가제를 함유할 수 있다.

[실시예 1]

이 비교예는 모의화재 조건하에서 본 발명의 것이 아닌 통상의 적층안전유리의 성능을 나타낸다.

공지기술의 표준 적층법을 사용하여 안전유리 적층물(15.2cm×45.7cm)을 몬산토 캄파니의 등록상표 사플렉스 SR의 0.76mm 두께의 내충을 두고 두장의 플로우트 유리를 맞붙여 제조한다.

이 내충의 기재 중합체는 PVOH로서 측정된 18-20% 히드로실 잔기를 함유하는 PVB에 디핵실 아디페이트 가소제(PVB 100부당 37중량부)를 분산시킨 것이다. 이 적층물의 광학투명 내충은 헌터 D54 분광광도계로 측정하여 2-3%의 연무(haze)이었다.

ASTM-E162-81a 화염 전파시험에 의한 내화성 시험은 전기로에서 538℃로 20분간 복사가열판에 적층물을 노출하여 시험한다. 노출중에 적층물을 로의 창을 통하여 성능(조립체의 강도, 화염전파, 탄화속도)을 관찰하였다. 내충으로부터 주된 화염이 일어나고 유리판이 조각으로 파손되며 내충이 용융되어 조립체의 바닥에 축적되었다. 연돌온도(즉, 내충분해가스의 온도)는 410-415℃이었다. 노출사이클의 끝에 적층물 시료를 로에서 집어내어 강도를 검사한다. 통상의 등록상표 사플렉스 SR내충을 가지는 본 실시예의 대조 적층물은 적층물의 저부에 소량의 용융된 내충을 남길뿐으로 그 대부분은 완전히 타서 기화하고 심하게 균열된 양쪽 유리판을 남길 뿐이다.

잔여성분의 용량측정으로 열 중량분석 주사(TGA)를 40℃/min의 주사(scan)속도로 본 실시예의 비적층 내충들의 시료 100mg에 행하고 여러가지 상승온도들에서 남는 잔사의 양을 내충 배합물의 내화성을 평가하기 위하여 사용하였다. 다음의 결과를 얻었다.

| | 0℃에서의 잔사중량% | | |
|-------|-------------|-----|-----|
| | 500 | 590 | 950 |
| SR 내충 | 5.14 | 0 | 0 |

이 대조실시예는 일반 가소화 PVB 내충을 함유하는 통상적인 안전유리 조립체가 내화성이 부족함을 나타낸다.

[실시예 2]

이 실시예는 PVB 수지와 함께 내화성 첨가물을 사용하는 본 발명의 내충과 개량된 내화성 조성물을 설명한다.

이 실시예 2에서 이하 설명하는 첨가물을 함유하는 내화성 조성물은 실시예 1의 내충에 사용하는 PVB 수지와 함께 첨가물 성분을 약 800rpm 고강도 실험혼합기(파네파이어의 디오스나)내에서 혼합물의 온도가 65.6℃에 달할때까지 혼합하여 제조한다. 분산을 증진하기 위하여 액체 가소제 혼합물의 첨가전에 조성물을 고체분(예를들어 PVB수지, 접착수지, 핵제와 완충제 성분)을 혼합기에서 약 1분간 먼저 예비 혼합한다. 유효도를 개선하기 위하여 PVB 100부당 1부(phr)의 글리세롤 모노리시놀에이트를 가한다. 자켓트부 저전단 혼합물중에서 냉각후 부스러기 모양의 혼합된 조성물을 2단 벤트 실험용 압출기중에서 용융하여 통상의 다이로올형장치에 사용하여 0.76mm 두께의 내충 박판으로

프레스하여 리본상으로 만든다.

이 내화성 조성물의 사용재료는 종량부로 다음과 같다.

| | |
|-----------------------|---------|
| PVB | 100.00부 |
| 이소데실디페닐 포스페이트 | 25.00부 |
| 디헥실 아디페이트 | 110.00부 |
| 트리데실 포스파이트 | 2.50부 |
| 발연실리카(등록상표 케브오실 M-5) | 2.50부 |
| 가열고착 실리콘수지(QR-4-3136) | 1.00부 |
| 인산 2나트륨 | 0.05부 |
| 글리세롤 모노리시놀에이트 | 1.00부 |

수득되는 내층의 연무레벨을 3-5%에서 측정하여 실시예 1의 통상적인 비내화성 필름과 비교한다.

15cm×45.7cm의 적층물을 두층의 유리와 함께 형성시키고, 실시예 1에서와 같은 모의 화재조건에 노출시킨다. 화재기간중의 외관검사를 행하여 다음 사항을 밝혀내었다.

i) 실시예 1과 비교하여 비내화성 대조물의 연돌온도보다 거의 100℃가 낮은 320℃의 연돌온도에 의해 확증되는 바와 같이 내층의 화염을 상당히 줄여준다.

ii) 내층의 휘발성분이 배출되는 복사열 판에 면하는 유리판에 약간의 세로의 균열이 있으나 파편이 생기지 않았고 복사열판에서 반대편 바깥쪽 유리판에는 균열이 없었다. 이것은 실제 불에 달는 쪽으로부터 먼 또는 바깥쪽의 적층물 유리판은 거의 본래대로 남는다는 것을 확인하는 것이다.

iii) 원래의 타지 않은 내층의 원래 면적의 약 80%를 점하는 유리판들 사이에는 탄화한 흑색의 비교적 균일한 내층이 잔재하고 있다. 이것은 매우 중요한 것으로서 적층의 구조적 강도가 보존되는 것을 보여준다. 거의 균일한 크기의 작은 기포가 탄형성물 전체에 걸쳐서 비교적 균일하게 분산되어 있으며 이는 실리카성분이 연소된 가소제 성분과 기재중합물에 의하여 일차적으로 형성되는 숯을 분산하는 작용을 하는 것으로 생각된다.

iv) 적층의 두장의 유리를 인위적으로 탄화된 내층 형성물의 어느쪽을 당겨서 떼어내면 탄화된 내층의 두께를 횡단하여 약한 자기 질과 같은 망상조직이 존재하는데, 이것이 두 장의 유리를 결합지지하는 것으로 나타났다.

열분해중 발생하는 가스분석을 위하여 질량분광기와 관련하여 실시예 2의 내층에 대하여 실시예 1에서처럼 TGA주사를 행한다. 감지되는 휘발분은 아래와 같은 성분으로 구성된다. 즉, CO₂, 수분, 부탄올, 아세트산, 프로펜, 포름알데히드, 부텐, 벤젠 및 부타노인산으로 구성된다. 이들 휘발분은 대표적인 것으로 실시예 1의 비내화성 등록상표 사플렉스 SR 내층에서 발생하는 것보다 독성이 덜하다.

이 실시예 2의 본 발명층의 TGA 주사결과의 온도에 따른 잔사성분은 다음과 같다.

| 0℃에서의 잔사% | | |
|-----------|------|-----|
| 500 | 590 | 950 |
| 19.8 | 18.0 | 8.0 |

이 TGA 결과는 모의화재 상태에서 괄목할만한 수준의 숯이 남아 있음을 나타낸다.

[실시예 3]

이 대조 실시예는 본 발명 내화성 첨가물중의 실리카의 역할을 나타낸다.

실시예 2의 PVB 배합물을 디헥실아디페이트와 실리카 성분을 사용하지 않고 제조하였다. 모의 화재 시험후의 적층을 시험하여 양쪽 유리가 많이 균열이 가고, 실리카와 관계되는 기포가 크고 실시예 2에서보다 탄화가 덜 균일하게 분산되어 있으며, 적층물의 강도는 약했다.

지금까지 본 발명의 양호한 실시예를 특정예로 설명했으나, 본 발명은 이에만 국한되지 않고 많은 수정변경 가능하며, 본 발명의 범위는 청구범위에 의해서만 제한된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

가) 탄형성 성분과 산소차단제를 함유하는 가소제 혼합물(단, 혼합물의 주성분은 탄형성 성분임). 나) 내층의 화재 분해 생성물을 분산하기 위한 핵제. 다) 열반응성 접착수지로서 이루어지는 적층물 내층(중간층)용 내화제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 탄형성 성분이 유기인산 화합물인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 산소차단제가 유기아인산 화합물인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 핵제가 발연실리카인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 접착수지가 실리콘 수지인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 혼합물중 탄형성 성분대 차단제의 비율이 7 : 1 내지 13 : 1 사이인 조성물.

청구항 7

가) 유기인산 화합물 및 유기아인산 화합물 성분으로 된 가소제 혼합물(단, 그 주성분은 유기인산 화합물임). 나) 발연 실리카, 그리고 다) 열반응성 접착수지로 이루어진 적층물 내충용 내화제 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 유기인산화합물은 트리-부톡시에틸 포스페이트, 이소데실디페닐 포스페이트 및 그 혼합물중에서 선택된 것인 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 접착수지가 실리콘수지인 조성물.

청구항 10

제7항에 있어서, i) 80 내지 90중량%의 가소제 혼합물. ii) 2 내지 8중량%의 발연실리카, 그리고 iii) 2 내지 2.6중량%의 열반응성 실리콘 접착수지로 된 조성물.

청구항 11

제7항에 있어서, 유기 아인산화물은 트리아소프로필 포스파이트, 트리-데실포스파이트, 디데실(아릴) 포스파이트 및 그 혼합물중에서 선택된 것인 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 유기 인산화합물대 유기 아인산화합물의 비가 7 : 1 내지 13 : 1로 된 조성물.