

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

- [0002] 본 발명은 흑철의 제조방법에 관한 것이다.
- [0003] 율나무(Rhus verniciflua)는 율나무과에 속하는 낙엽교목으로, 동양에서 많이 재배되고 있으며, 특히 한국, 일본, 중국 등에서는 율나무 껍질에 상처를 내어 여기서 생성된 수액을 채취하여 율칠에 주로 사용하여 왔다.
- [0004] 율액 중의 우루시올의 화학적 구조는 카테콜의 3 번 탄소의 곁사슬 R기가 탄소수 15 ~ 17 개의 이종결합을 함유하는 불포화 화합물이며, 5 개 이상의 혼합물로 혼재되어 있다.
- [0005] 율의 주된 약리작용은 항암, 항산화, 숙취작용 등이 알려져 있으며, 위장병, 심장병, 관절염, 고혈압, 당뇨, 중풍, 만성피로 등에 효능이 있다고 알려져 있다.
- [0006] 율나무에서 채집한 원료칠액은 수분과 잡물의 제거를 거치면 바로 생칠이 되며, 다시 생칠은 교반과 가온 정제를 거치면 정제칠이 만들어진다.
- [0007] 정제칠은 건성유와 조제하면 유광칠이 되고, 역시 안료와 조합하여 각종 천연색칠을 만들 수 있으며, 또한 천연 율칠은 공예품과 칠화의 중요한 원재료이다.
- [0008] 율칠(漆)을 하여 형성된 도막은 광택이 풍부하고 우수한 내마성, 내수성, 내부식성 및 절연성이 있으며, 특히 내산성(耐酸性)이 좋아 고농도의 염산, 유산 및 20 %이하 농도의 초산에도 부식되지 않는다.
- [0009] 율칠에는 흑칠, 주칠, 건칠 등이 있으며, 흑칠은 검은색 안료를, 주칠은 붉은색 안료를 섞은 것이고, 건칠은 삼베나 모시를 율칠과 함께 발라 일정 두께를 올려서 형태를 만들어 완성한 것을 말한다.
- [0010] 그 중 흑칠은 수산화제1철($Fe(OH)_2$)을 첨가하여 제조한다.
- [0011] 즉, 정제한 생칠에 수산화제1철($Fe(OH)_2$)을 3 ~ 5 % 첨가하여야 하는데, 수산화철은 공기중에서 매우 불안정하여 빠르게 산화철로 변한다. 그러므로 철의 양을 첨가하는 데 정확한 양을 첨가하지 못하는 단점이 있다.
- [0012] 또, 흑칠을 도포하여 다음 작업이 진행될 정도로 건조되는데까지 걸리는 시간은 생칠속에 포함된 수산화제1철의 양과 수분의 양에 따라 다르다. 이 시간은 칠기를 제작하는 과정에서 작업의 효율성을 떨어뜨리는 요인이 된다.
- [0013] 또한, 흑칠을 제조할 때 잘못 제조하면 도막이 형성되지 않는 경우가 있어, 숙련된 제조자가 세심한 주의를 기울여야 제대로 제조할 수 있는 문제가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0014] 본 발명은 상기의 문제를 해결하기 위하여, 내구성이 우수하여 품질이 향상되면서도 품질이 일정하고, 건조시간이 단축되어 경제성과 작업효율이 우수한 흑칠과 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

- [0015] 본 발명은 흑철의 제조방법에 관한 것이다.
- [0016] 본 발명의 흑철의 제조방법은, 생칠을 준비하는 제1공정, 준비한 생칠의 우루시올 양을 측정하여 우루시올의 중량대비 3.0 ~ 10.0 중량%의 황산제일철을 첨가하여 생칠과 혼합하고 교반하는 제2공정, 제2공정에서 첨가한 황산제일철의 중량대비 10 ~ 100 중량%의 과산화수소를 첨가하는 제3공정, 롤러혼합기를 이용하여 칠고르기를 수행하면서 수분의 양을 3 ~ 10 %로 조절하는 제4공정, 직경이 1 ~ 160 μm 인 유리필터로 여과 처리하여 불순물을 제거하는 제5공정, 불투명 용기에 담아 질소를 충전하고 밀봉하는 제6공정을 거쳐 흑칠을 제조하는 것으로 구성된다.
- [0017] 종래의 흑철제조는 정제칠에 수산화제1철을 첨가하여 제조하는데, 수산화제1철은 공기중에서 매우 불안정하여 빠르게 산화철로 변하므로 철의 양을 첨가하는 데 어려움이 있었다.
- [0018] 또, 흑칠을 도포하여 다음 작업이 진행될 수 있도록 건조되는데까지 걸리는 시간은 생칠속에 포함된 수산화제1철의 양과 수분의 양에 따라 달라지고, 보통 하루 정도의 건조시간이 필요한데, 이는 칠기를 제작하는 과정에서 작업의 효율성을 떨어뜨리는 요인이 되어왔다.
- [0019] 또한, 흑칠을 제조할 때 잘못 제조하면 도막이 형성되지 않는 경우가 있어, 숙련된 제조자가 세심한 주의를 기울여야 제대로 제조할 수 있는 문제가 있었다.
- [0020] 본 발명의 발명자는 이러한 문제를 해결하기 위하여, 불안정한 수산화제1철 대신 안정한 황산제일철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)을 사용하고, 또 생칠의 품질과 상관없이 좋은 품질의 흑칠을 제조할 수 있는 방법에 대해 많은 시행착오를 거쳐 발명하게 되었다.
- [0021] 종래의 흑철은 정제칠을 이용하여 제조하는데, 본 발명의 흑철은 생칠에서 바로 흑칠을 제조한다.

- [0022] 우선, 생철이 산지 및 채취시기에 따라 품질의 차이가 크게 나타난다.
- [0023] 생철의 품질차이는 생철속에 포함된 우루시올의 양에 의하여 결정되므로 생철속에 포함된 우루시올의 양을 정량하여 흑철의 제조에 이용함으로써 생철의 정제과정을 줄일 수 있었다.
- [0024] 다른 한편으로는 균일화된 생철을 제조하는 방법을 연구하였다.
- [0025] 균일한 품질의 생철을 제조하는 방법은 다음과 같다.
- [0026] 우선 옷나무 껍질을 반응기에 넣고 유기용매를 첨가하여 질소를 연속적으로 공급하면서 40 ~ 90 °C에서 6 ~ 24 시간 반응시켜 옷추출액을 제조하고, 이 옷추출액을 20 ~ 80 °C에서 4 ~ 12 시간 가열하고 농축시켜 옷농축액을 제조한다. 이 옷농축액에 아세톤을 첨가하여 아세톤에 용해된 물질을 수집하여 진공농축하여 우루시올을 분리하고, 상기의 아세톤에 용해되지 않은 물질을 수집한 다음, 여기에 물을 가하여 물에 용해된 물질을 수집하여 진공농축한 후 동결건조하여 고무질 및 당단백질을 분리하여 우루시올과 고무질 및 당단백질을 준비한다.
- [0027] 준비한 우루시올과 고무질 및 당단백질에 물을 함께 혼합하는데, 그 비율은 우루시올 : 고무질 및 당단백질 : 물의 혼합비율을 60 ~ 85 : 5 ~ 10 : 5 ~ 35 의 중량비율로 하여 생철을 제조한다.
- [0028] 이렇게 제조한 생철은 우루시올의 양이 정확히 파악되고, 생철의 품질이 일정하므로, 이를 이용하여 흑철을 제조하는 경우 흑철의 품질이 일정해진다.
- [0029] 또한, 생철을 시중에서 구입하여 본 발명의 흑철을 제조할 수 있으며, 이 경우는 생철에서 옷산인 우루시올의 양을 정확히 파악하는 것이 우선이다.
- [0030] 측정된 우루시올의 양을 기준으로 그 중량대비 3 ~ 10 중량%의 황산제일철을 생철속에 2 ~ 5 회로 나누어 넣고 교반하여 옷철속에 고르게 되도록 한다.
- [0031] 또, 건조시간을 줄이기 위한 건조보조첨가제로써, 생철에 첨가한 황산제일철의 중량대비 10 ~ 100 중량%의 과산화수소를 첨가하면 건조시간을 줄일 수 있어 일의 효율을 높일 수 있음을 알게 되었다.
- [0032] 또, 롤러혼합기에 넣고 칠고르기를 수행하면서 수분의 양을 3 ~ 10 %로 조절하여 균질화한다.
- [0033] 칠고르기가 완전히 끝나면 직경이 1 ~ 160 μm인 유리필터로 여과하여 불순물을 제거하고, 이 과정에서 다시 한번 균질화되도록 하였다.
- [0034] 한편, 본 발명의 흑철제조시 이용되는 황산제일철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)은, 분자량이 277.94 이며, 유산철이라고도 불리는 흰색을 띤 연녹색의 결정이다.
- [0035] 황산제일철은 300 °C에서 염기성 황산제이철이 된다. 대기중에서 서서히 산화되어 염기성 제이철염으로 되고 표면은 황갈색이 되며, 냄새가 없으며 짠맛이 있고, 융점은 64 °C 이며 용해도는 (0°C, 32.8 / 100水), (50°C, 149 / 100水)이다.
- [0036] 황산제일철은 산화철, 탈취제, 흑잉크, 목재방부용, 합성고무, 인디고 염료로 쓰이고 있으며, 야채, 과일 김치류, 두류의 발색제로 사용되기도 한다. 또 병, 통조림(공) 제조시 공의 색을 흑색으로 하는데 사용되기도 한다.
- [0037] 이하, 본 발명의 흑철의 제조방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0038] <흑철의 제조방법>
- [0039] 1. 제1공정 : 생철의 제조
- [0040] 반응기에 약 2/3의 유기용매를 채우고 질소를 30 분 정도 통기시켜 유기용매 속에 포함될 수 있는 산소를 제거한다.
- [0041] 반응기에 옷나무 껍질을 넣고, 이 반응기에 질소를 연속적으로 공급하면서 30 ~ 90 °C에서 6 ~ 24 시간 반응시킨 다음, 여과하여 옷추출액을 준비한다.
- [0042] 이 옷추출액을 다시 20 ~ 80 °C에서 4 ~ 12 시간 가열하고 농축시켜 옷농축액을 제조한다.
- [0043] 이 옷농축액에 옷농축액 중량의 2 ~ 3 배의 아세톤을 첨가하여 아세톤에 용해된 물질과 용해되지 않은 물질을 분리하는 과정을 2 ~ 3 회 반복하여 분리한다.
- [0044] 상기에서 분리된 아세톤에 용해된 물질을 수집하여 진공농축하여 우루시올을 분리한다.
- [0045] 또, 상기에서 분리된 아세톤에 용해되지 않은 물질을 수집하여 이 물질의 중량의 2 ~ 3 배의 물을 가하여 물에 용해된 물질을 수집하고, 이를 진공농축한 후 동결건조하여 고무질 및 당단백질을 분리한다.
- [0046] 준비한 우루시올과 고무질 및 당단백질에 물을 함께 혼합하는데, 이때 그 혼합비율이 우루시올 : 고무질 및 당단백질 : 물은 60 ~ 85 : 5 ~ 10 : 5 ~ 35 의 중량비율로 하여 생철을 제조한다.
- [0047] 2. 제2공정 : 황산제일철의 첨가
- [0048] 상기의 제1공정에서 준비한 생철의 우루시올의 중량대비 3.0 ~ 10.0 중량%의 황산제일철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)을 상기의 생철과 혼합하여 교반한다.
- [0049] 3. 제3공정 : 과산화수소 첨가
- [0050] 제2공정의 교반물에 상기에 첨가된 황산제일철의 중량대비 10 ~ 100 중량%의 과산화수소를 첨가한다.

- [0051] 4. 제4공정 : 칠고르기
- [0052] 상기의 물질을 롤러혼합기를 이용하여 칠고르기를 수행한다.
- [0053] 이때, 수분의 양을 3 ~ 10 %로 조절한다.
- [0054] 5. 제5공정 : 여과
- [0055] 상기의 칠고르기가 끝나면 직경이 1 ~ 160 μm 인 유리필터로 여과처리하여 불순물을 제거한다.
- [0056] 6. 제6공정 : 포장
- [0057] 상기의 여과물을 불투명 용기에 담아 질소를 충전하고 밀봉하여 포장하여 본 발명의 흑질을 제조한다.
- [0058] 이하, 본 발명의 흑질의 제조방법에 관하여 실시예와 실험예를 통하여 상세히 설명하나, 이들이 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0059] <실시예 1> 옷추출액을 이용한 생칠의 제조
- [0060] 충북 옥천군 소재의 옷나무 밭에서 옷나무 가지부분을 제거한 옷나무를 채취하였다.
- [0061] 이 옷나무의 무게는 21 kg이었다.
- [0062] 반응기를 준비하여 반응기에 95 % 에탄올을 반응기의 2/3를 채우고, 질소를 30 분 통기시켜 에탄올 속의 산소를 제거시켰다.
- [0063] 준비한 옷나무에서 껍질을 분리시켜 빠르게 반응기 안에 넣었다.
- [0064] 이 반응기에 질소를 연속적으로 공급하면서 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6 시간 반응시킨 다음, 여과하여 옷추출액을 제조하였다.
- [0065] 이 옷추출액을 다시 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4 시간 가열하고 농축시켜 옷농축액을 제조하였다.
- [0066] 이 옷농축액에 옷농축액 중량의 3 배의 아세톤을 첨가하여 아세톤에 용해된 물질과 용해되지 않은 물질을 분리하였다.
- [0067] 이 과정을 3 회 반복하여 아세톤에 용해된 물질을 수집하여 진공농축하여 우루시올을 분리하였다.
- [0068] 또, 상기에서 아세톤에 용해되지 않은 물질을 수집하여 이 물질 중량의 3 배의 물을 가하여 물에 용해된 물질을 수집하고, 이를 진공농축한 후 동결건조하여 고무질 및 당단백질을 분리하였다.
- [0069] 준비한 우루시올 130 g, 고무질 및 당단백질 10 g, 물 60 g을 혼합하여 생칠을 제조하였다.
- [0070] <실시예 2> 생칠을 이용한 흑질의 제조 1
- [0071] 본 발명의 실시예 1에서 제조한 생칠을 준비하였다.
- [0072] 준비한 생칠 200 g을 교반기에 넣고, 황산제일철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 10.4 g을 3 회로 나누어 첨가하면서 50 rpm으로 3 시간동안 교반하였다.
- [0073] 여기에 30 % 과산화수소 10 g을 3 회로 나누어 첨가한 다음, 50 rpm으로 1 시간 동안 교반하였다.
- [0074] 이 교반물을 롤러혼합기를 이용하여 칠고르기를 수행하면서, 수분측정기로 수분의 양을 측정하여 6 %가 될 때까지 칠고르기를 하였다.
- [0075] 칠고르기가 끝난 후 직경이 40 μm 의 유리필터로 여과처리하여 불순물을 제거하였다.
- [0076] 상기의 여과물을 불투명 용기에 담아 질소를 충전하고 밀봉하여 포장하여 본 발명의 흑질을 제조하였다.
- [0077] <실시예 3> 생칠을 이용한 흑질의 제조 2
- [0078] 시중에서 원주산 생칠을 구입하여 준비하였다.
- [0079] 준비한 생칠 200 g에 포함되어 있는 우루시올의 양을 분석한 결과 114.6 g이었다.
- [0080] 이 생칠을 교반기에 넣고 황산제일철($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) 9.17 g을 3 회로 나누어 첨가하면서 50 rpm으로 3 시간 동안 교반하였다.
- [0081] 여기에 30 %의 과산화수소 9 g을 3 회로 나누어 첨가한 다음, 50 rpm으로 1 시간 동안 교반하였다.
- [0082] 교반 후 롤러혼합기에서 칠고르기를 계속하면서 수분 측정기로 수분의 양을 측정하여 수분의 양이 6 %가 될때까지 칠고르기를 하였다.
- [0083] 칠고르기가 끝난 후 직경이 40 μm 인 유리필터로 여과시켜 불순물을 제거하였다.
- [0084] 불순물이 제거된 흑질을 불투명 용기에 담아 질소를 충전하고 밀봉하여 본 발명의 흑질을 제조하였다.
- [0085] <비교예 1> 흑질의 비교제조 1

[0086] 시중에서 중국산 생칠을 구입하여 준비하였다.
 [0087] 준비한 생칠을 이용하여 다음과 같은 통상적인 방법으로 흑칠을 제조하였다.
 [0088] 준비한 생칠 200 g을 칠 거르기로 거른 후 칠 정제기에 넣고 정제하여 정제칠 157 g을 얻었다.
 [0089] 이 정제칠에 철 0.8 g을 첨가하여 50 rpm의 속도로 3 시간 동안 교반하고 반응이 완결되도록 3 일간 방치한 후, 칠 고르기에서 교반하여 흑칠을 제조하였다.

[0090] <비교예 2> 흑칠의 비교제조 2
 [0091] 시중에서 중국산 생칠을 구입하여 준비하였다.
 [0092] 준비한 생칠을 이용하여 통상적인 방법으로 흑칠을 제조하였다.
 [0093] 즉, 준비한 생칠 200 g을 칠 거르기로 거른 후 칠 정제기에 넣고 정제하여 정제칠 152 g을 얻었다.
 [0094] 이 정제칠에 활성탄 1.2 g을 첨가하여 50 rpm의 속도로 3 시간 동안 교반하여 흑칠을 제조하였다.

[0095] <비교예 3> 흑칠의 비교제조 3
 [0096] 시중에서 일본산 정제칠을 구입하여 준비하였다.
 [0097] 준비한 정제칠 200 g에 철 1.0 g을 첨가하여 50 rpm의 속도로 3 시간 동안 교반하고 반응이 완결되도록 3 일간 방치한 후, 칠 고르기에서 교반하여 흑칠을 제조하였다.

[0098] <실험예 1> 옷도막의 내구성 실험
 [0099] 본 발명의 실시예 2와 실시예 3에서 제조한 흑칠을 준비하였다.
 [0100] 통상적인 방법으로 제조한 비교예 1 내지 비교예 3의 흑칠을 준비하였다.
 [0101] 상기의 5 가지 흑칠에 대하여 내구성 실험을 하여 그 결과를 아래의 표 1에 나타내었다.

[0102] <표 1> 옷도막의 내구성 실험결과

[0103]

시험항목	시험조건	시험결과				
		실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
경도	uni-pencil(500g)	5.3H	5.2H	3.9H	2.6H	4.2 H
밀착성	1mm×H100 Cross cut	90.7	91.8	87.6	78.8	88.2
내산성	5% H ₂ SO ₄	이상없음	이상없음	이상없음	이상없음	이상없음
	상온, 168시간					
내알카리성	5% NaOH	이상없음	이상없음	이상없음	이상없음	이상없음
	상온, 168시간					
유기용매 내성	95% 이상 Benzene					
	toluene	도막팽윤	도막팽윤	도막팽윤	도막팽윤	도막팽윤
	hexane	부식없음	부식없음	부식없음	부식없음	부식없음
	T.H.F. ethyl alcohol					

[0104] 상기의 표 1에서 보는 바와 같이, 통상적인 방법으로 제조한 흑칠에 비해 본발명의 흑칠의 경도와 밀착성이 뛰어나 내구성이 좋은 것으로 나타났다.

발명의 효과

[0105] 본 발명에 의해, 내구성이 우수하여 품질이 향상되면서도 품질이 일정하고, 건조시간이 단축되어, 경제성과 작업효율이 우수한 흑칠과 그 제조방법이 제공된다.

청구의 범위

청구항 1

흑칠의 제조방법에 있어서,
 생칠을 준비하는 제1공정,

준비한 생칠에 황산제일철을 첨가하여 혼합하고 교반하는 제2공정,
제2공정의 교반물에 과산화수소를 첨가하는 제3공정,
제3공정의 혼합물을 롤러혼합기를 이용하여 칠고르기를 수행하면서 수분의 양을 3 ~ 10 %로 조절하는 제4
공정,
여과처리하여 불순물을 제거하는 제5공정,
불투명 용기에 담아 질소를 충전하고 밀봉하는 제6공정을 거쳐 흑철을 제조하는 것으로 구성된,
흑철의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
생칠을 준비하는 제1공정은, 옷나무 껍질을 반응기에 넣고 유기용매를 첨가하여 질소를 연속적으로 공급하
면서 30 ~ 90 °C에서 6 ~ 24 시간 반응시켜 옷추출액을 얻은 후, 이 옷추출액을 20 ~ 80 °C에서 4 ~ 12 시
간 가열하고 농축시켜 옷농축액을 제조하고, 이 옷농축액에 아세톤을 첨가하여 아세톤에 용해된 물질을 수
집하여 진공농축하여 우루시올을 분리하고, 상기의 아세톤에 용해되지 않은 물질을 수집하여 물을 가하여
물에 용해된 물질을 수집하여 진공농축한 후 동결건조하여 고무질 및 당단백질을 분리하여 준비한 다음,
우루시올 : 고무질 및 당단백질 : 물의 혼합비율을 60 ~ 85 : 5 ~ 10 : 5 ~ 35 의 중량비율로 하여 생칠을
제조하는 것이 특징인,
흑철의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
제2공정의 황산제일철 첨가시, 준비한 생칠에 포함되어 있는 우루시올의 중량대비 3.0 ~ 10.0 중량%의 황
산제일철을 생칠에 첨가하여 혼합하고 교반하는 것이 특징인,
흑철의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
제3공정의 과산화수소 첨가시, 제2공정에 첨가한 황산제일철의 중량대비 10 ~ 100 중량% 의 과산화수소를
첨가하는 것이 특징인,
흑철의 제조방법.

청구항 5

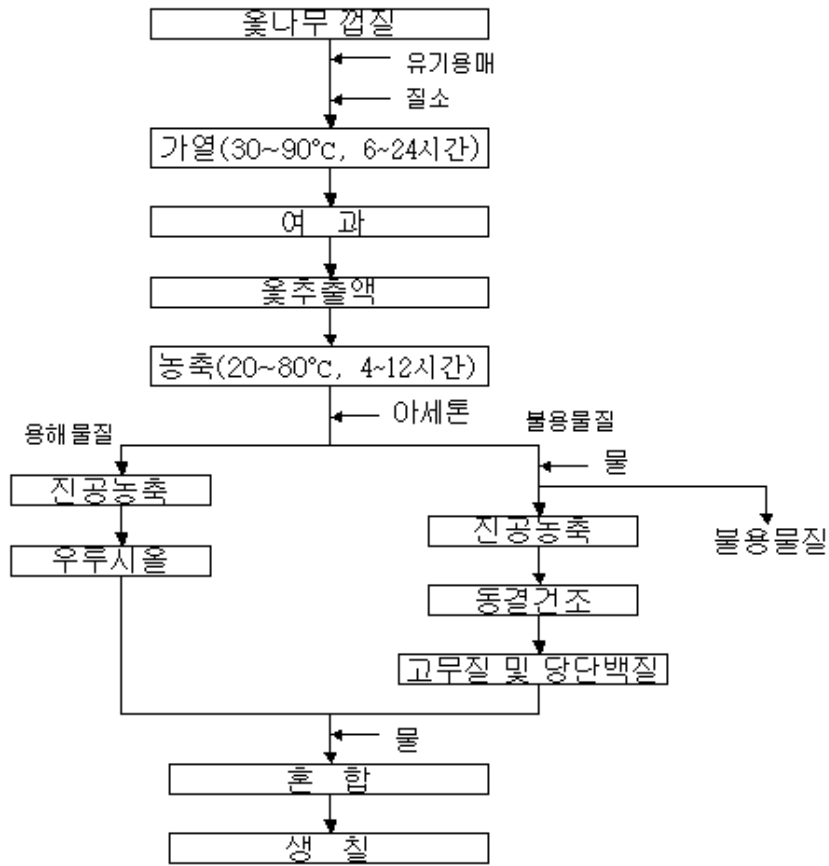
제1항에 있어서,
제5항의 여과처리시, 직경이 1 ~ 160 μm인 유리필터로 여과처리하여 불순물을 제거하는 것이 특징인,
흑철의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 흑철.

도면

도면1



도면2

