

자동차 보호용 수계형 아크릴 점착제의 내성

곽윤철 · 황재영 · 안성환 · 김명수 · 박홍수 · 함현식[†] · 윤철훈* · 성기천*

명지대학교 공과대학 화학공학과

*대진대학교 공과대학 화학공학과

(2005년 5월 30일 접수 ; 2005년 7월 20일 채택)

Resistant Properties of Water-Borne Acrylic Pressure Sensitive Adhesives for Automobile Protection

Yun-Chul Kwak · Jae-Young Hwang · Sung-Hwan Ahn · Myung-Soo Kim
Hong-Soo Park · Hyun-Sik Hahm[†] · Cheol-Hun Yoon* · Ki-Chun Sung*

[†]Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

*Department of Chemical Engineering, Dae-Jin University, Pochun 487-711, Korea

(Received May 30, 2005 ; Accepted July 20, 2005)

Abstract : In order to improve resistant properties of water-borne acrylic pressure sensitive adhesives(PSAs) for automobiles, this study was carried out. Removable PSAs for automobiles were synthesized by emulsion polymerization of monomers, n-butyl acrylate(BA), n-butyl methacrylate(BMA), acrylonitrile(AN), acrylic acid(AA) and 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA), and AA and 2-HEMA could act as functional monomers for crosslink. Emulsion polymerization was carried out in a semi-batch type reactor. Water resistance, heat resistance, acid resistance, alkali resistance and smoke resistance were examined. As a result, water resistance increased with the amount of BMA, however, the effect of BMA content on the water resistance was insignificant at a range of over 14 wt%. The water resistance also increased with the amount of functional monomers, AA and 2-HEMA. The prepared PSAs satisfied all the standard for automobiles except heat resistance. However, the heat resistance comes nearly up to the standard. Also, acid resistance, alkali resistance and smoke resistance of the prepared PSAs satisfied with the standard.

Keywords : removable PSAs, water-borne acrylic PSAs, adhesives for automobiles. water resistance, acid resistance, smoke resistance.

[†] 주저자 (e-mail : hahm@mju.ac.kr)

1. 서론

아크릴계 점착제는 기능성 단량체를 이용하여 용도에 맞게 물성을 조절할 수 있는 장점이 있고, 내후성, 내유성이 우수하며 중합체를 부분 가교시킴으로써 다양한 내성을 향상시킬 수 있다. 아크릴 타입은 그 우수한 성질 때문에 공업용 점착 테이프로서 그 용도가 넓을 뿐만 아니라 금속, 유리, 그 외 세라믹 기판 등 어디에나 적용이 가능하다. 자동차용뿐만 아니라 일반 수출 장비의 보호 코팅제에도 이용이 가능하다. 또한 건조 후 무색투명하기 때문에 가정용으로도 확대 적용이 가능한 것으로 알려져 있다 [1-3]. 수계형 아크릴 에멀전 중합 시 중합 물질에 영향을 줄 수 있는 인자로는 단량체 종류, 유리전이 온도(T_g), 분자량, 입자 크기, 계면활성제의 종류, 온도, 중합 속도, 가교제, 개시제 등이 있다 [4-7]. 또한, 수계형 점착제의 경우 특성상 내수성이 약할 수 있다. 내수성의 경우, 내수 점착력(피착체에 붙인 후에 수중이나 고 습도 하에 방치하는 경우의 점착력) 저하와 내수 백화(필름이 물과 접촉 시 점착제 피막이 하얗게 불투명해 지는 것)가 문제점으로 제기되고 있으며, 이를 개선하기 위해 계면활성제의 종류 선정과 계면활성제 양의 감소, 반응형 계면활성제의 사용, 고분자 유화제, 올리고머형 유화제의 사용, 에멀전의 미립자화, 가교성 에멀전 등의 방법들이 검토되고 있다 [8-10]. 수계형 점착제의 또 다른 문제점으로는 내열성이 있으며, 내열성이 떨어지면 박리 시 피착면에 점착 잔유물이 생기기 때문에 작업성 및 비용에 문제가 생긴다. 자동차 도막에 적용시키기 위해서는 점착 물성 외에도 내수성, 내열성, 내산성, 내알칼리성, 내매연성 등 다양한 내성이 필요하다. 그중에서도 내수성은 수계형 아크릴 점착제의 단점으로서, 내수성을 향상시킬 필요가 있다. Wu 등 [11]은 methyl methacrylate와 n-butyl acrylate, methacrylic acid 또는 2-hydroxyethyl methacrylate를 사용하여 아크릴 열경화성 라텍스를 합성하였다. 실험결과 내수성, 내용매성, 연필 정도 및 박리 강도는 가교 결합체의 양과 가교 결합시키는 시간, 온도에 의해 향상된다고 보고하였다. Tang 등 [12]은 공중합체의 내수성은 개시제인 potassium persulfate와 3-allyloxy-2-hydroxypropyl sulfonate의 농도가 증가함에 따라 감소한다고 보고하였다.

Yang 등 [13]은 필름의 내수성 향상을 위해 divinyl benzene, styrene과 같은 친유성 단량체를 사용하였다. Park 등 [14]은 아크릴 에멀전 수지에 증점제인 HW-100, aerosil, hydroxyethyl methylcellulose, hydroxypropyl methylcellulose를 종류별로 혼합한 필름을 25°C의 물에 침수시켜 내수성을 측정하였다. 그 결과 내수성이 나쁜 것은 물에 약한 친수성의 카르복시기와 수산기를 많이 가지고 있기 때문이며, 상대적으로 좋은 것은 hydroxyethyl methylcellulose의 선형 구조 중에 에틸기를 가지고 있는 반면에 hydroxypropyl methylcellulose는 분지(branch) 구조의 이소프로필기를 가지고 있어 상대적으로 말단의 -OH가 메틸기에 의해 가려져 있어 건조된 도막에서 물에 의한 침해가 적게 일어나기 때문이라고 보고하였다. Nakamae 등 [15]은 내수성을 팽윤도 (%)로서 측정하여 판단하였다.

본 연구에서는 자동차 도막 보호용 점착제의 내성 향상을 위하여 친유성 단량체의 첨가로 내수성을 증진시켜 카르복시기와 수산기의 함량을 줄이고 가교결합을 통하여 망상구조를 갖게 하여, 이에 따른 다양한 내성의 향상을 시도하여 보았다. 그리고 자동차 도막에 도포한 필름을 열처리하였고, 박리 강도의 변화를 조사하여 내열성 시험을 하였으며, 자동차 도막의 손상을 방지하기 위하여 내산성, 내알칼리성 및 내매연성 시험을 실시하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에 사용한 단량체는 n-butyl acrylate (BA, Junsei Chemical Co.), n-butyl methacrylate (BMA, Junsei Chemical Co.)와 acrylonitrile (AN, Kanto Chemical Co.)을 사용하였고, 관능성 단량체로는 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA, Junsei Chemical Co.)와 acrylic acid (AA, Junsei Chemical Co.)를 사용하였다. 계면활성제로는 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate (SLS, Daejung Co.), 개시제로는 potassium persulfate (KPS, Daejung Co.), 안정제로는 polyvinyl alcohol #500 (PVA, Kanto Chemical Co.)을 사용하였으며, pH 조절을 위하여 암모니아수를 사용하였다.

2.2. BMA 농도 변화에 따른 아크릴 PSA의 합성

SLS 0.865 g, BA 55 g, AN 30 g, AA 2.16 g, 2-HEMA 3.9 g 및 H₂O 30 g을 반응기에 넣은 후 BMA의 양을 0~30 g으로 변화시키면서 프리 에멀전을 제조하였다. 반응기에는 물 90 g, 안정제 1.7 g, 메탄올 1 mL를 넣고, N₂ 기류 하에서 교반시켰다. 다음 순서는, KPS 1.2 g, 물 20 g을 혼합하여 낙하 깔때기를 통하여 투입하였다. 얻어진 합성물은 암모니아수로 pH를 7~8로 조절하여 사용하였고, 우윳빛 에멀전 상태인 poly(BA/BMA/ AN/AA/2- HEMA) 점착제를 얻을 수 있었다. 실험방법에 관한 내용은 전에 발표된 논문에서 상세히 언급되어 있다[16].

2.3. 아크릴 PSA의 가교화

SLS 0.865 g, 정제한 H₂O 30 g, BA 55 g, BMA 30 g, AN 30 g, AA와 2-HEMA의 농도를 각각 0.00, 0.01, 0.02, 0.03 mol로 변화시켜 프리 에멀전을 제조하였다. 반응기에는 H₂O 90 g, 안정제 1.7 g, 메탄올 1 mL를 넣고 N₂ 기류 하에서 교반시켰다. 다음 순서는 KPS 0.4 g, H₂O 20 g을 혼합한 다음 낙하 깔때기를 통하여 투입하였다. AA와 2-HEMA의 농도가 각각 0.04 mol 이상에서는 반응 도중에 겔화가 일어나 에멀전 상태의 점착제는 얻을 수가 없었다.

2.4. 도막 보호용 필름의 시험방법

2.4.1. 시험편의 준비 및 도포

시험편은 상도까지 도장과정을 마친 자동차 외판에 사용하였고, 도포 필름의 크기는 25×150 mm를 사용하였다. 수계 에멀전 점착제의 도포 방법은 우선 도장면에 찌꺼기나 먼지 등 이물질 제거하기 위해 에탄올로 도장면을 닦아 주었으며, 수평으로 균형을 유지한 상태에서 점착제를 도포하였다. 점착제는 상온에서 건조시켰으며, 건조된 점착제의 두께는 0.12±0.02 mm가 되도록 하였다. 도포된 필름의 제거는 도포부의 끝을 떼어낸 후 도포 필름의 끝을 잡고 일정한 방향으로 박리하였다. 또한 준비된 시험편은 MS 373-21 규격에 따라 시험하였다.

2.4.2. 자동차 보호용 코팅제의 물성 측정

1) 박리 강도

박리 강도를 측정하기 위하여 필름 한 끝을

떼어내어 시험기 지그에 붙이고, 다른 한쪽의 지그에는 시험편을 잡게 하여 300 mm/min의 속도로 180° 방향으로 인장 하중을 가하여 박리 강도를 측정하였으며, 이때 필름은 시험편과 50 mm가 접착되도록 하였다. 측정을 위한 장비로 Universal Test Machine(Loyd, LR-5K)을 사용하였다.

2) TGA 분석

필름의 열적 안정성을 측정하기 위하여 AutoTGA 2950HR V5.4A 장치 (TA Instruments, Model Q-10)를 사용하여, N₂ 기류 하에서 가열속도 10°C/min로 0에서 600°C까지 온도를 상승시켜 측정하였다.

2.4.3. 자동차 보호용 코팅제의 내성 측정

1) 내수성

내수성을 측정하기 위하여 건조된 필름을 30±2°C, 항온 수조에 24시간, 168시간 동안 침지 후 필름의 부풀음, 벗겨짐 등을 관찰하였고, 필름의 침지 전 중량과 침지 후 중량과의 변화율을 측정하여 다음 식(1)에 의해서 팽윤도 Q(%)로써 나타내었다.

$$Q = \frac{Y - X}{X} \times 100 \text{ ----- (1)}$$

여기서, Q : 팽윤도 (%), X : 침지 전 중량, Y : 침지 후 중량.

2) 내열성

내열성을 측정하기 위하여 표준 상태에서 건조된 필름을 70°C±2°C에서 5시간 열처리한 필름의 박리 강도(열처리 후 박리 강도), 표준 상태에 있어서의 평균 박리 강도(열처리 전 박리강도)를 산출하고, 다시 다음 식(2)를 이용하여 열처리 후 박리 강도 변화율 R(%)을 정수 자리까지 구하였다.

$$R = \frac{Y - X}{X} \times 100 \text{ ----- (2)}$$

여기서, R : 열처리 후 박리 강도 변화율(%), X : 열처리 전 박리 강도, Y : 열처리 후 박리 강도.

3) 내산성

내산성을 측정하기 위하여 시험편에 건조된

필름 표면에 5% 황산용액을 0.2 mL 점상으로 도포한 다음 70±2°C의 항온 건조기에서 3시간 가열 후, 필름을 박리하여 도장 면의 상태를 육안으로 관찰하였다.

4) 내알칼리성

내알칼리성을 측정하기 위하여 시험편에 건조된 필름 표면에 0.1% 수산화나트륨 용액을 0.2 mL 점상으로 도포한 다음 70±2°C의 항온 건조기에서 3시간 가열 후, 필름을 박리하여 도장 면의 상태를 육안으로 관찰하였다.

5) 내매연성

내매연성을 측정하기 위하여 시험편에 건조된 필름 표면에 진흙 상태로 만든 인공 매연(진한황산 98% 1 g, 활성탄 10 g, 카본 블랙 6 g, 증류수 83 g의 혼합 용액)을 0.5 mL 점상으로 도포하고, 70±2°C의 항온 건조기에서 3시간 가열 후, 필름을 박리하여 도장 면의 상태를 육안으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. BMA 농도에 따른 내수성 변화

BA와 AN만으로 중합한 공중합체는 물에 의한 백화 현상이 심하여 소수성 단량체인 BMA를 첨가하여 내수성을 향상하였다. 내수성을 측정하는 데는 외관으로 판정하는 것이 간편하지만, 좀 더 정확한 측정을 위해 건조된 필름을 30°C의 항온조에 침수시켜 침수 전·후의 중량 변화를 팽윤도로서 나타내었다. Fig. 1은 BMA 농도에 따른 팽윤도를 나타냈는데, BMA 농도가 증가할수록 팽윤도는 감소하는 추세를 보였으며, BMA 농도가 14 wt% 이상에서는 팽윤도의 변화가 작았다. 또한 외관 판단의 기준에 따라 필름을 살펴보았을 때, BMA 농도가 0~5 wt%로 도포된 필름은 물에 의해 백화 현상으로 인하여 투명성을 잃었고 약간의 기포현상이 있었으나, 그 이상의 농도에서는 기포현상이 사라졌고, 약간의 투명성 차이가 관측되었다. BMA의 농도가 24 wt%일 때 내수성의 경우 자동차 보호용 점착제의 요구사항을 충족시킬 수 있었다.

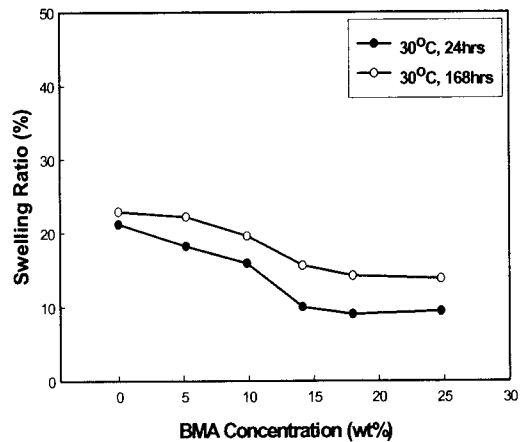


Fig. 1. Effect of BMA concentration on swelling ratio (film thickness: 0.12 mm).

3.2. AA/2-HEMA 농도 변화에 따른 내수성 변화

고분자의 가교는 선형 고분자를 망상 구조로 변화시켜 분자 간의 결합력이 크므로 외부의 변화에도 쉽게 결합이 깨지지 않기 때문에 일반적으로 내수성의 향상을 기대할 수 있다. 가교 결합은 중합이 끝난 후 가교제를 첨가하여 가교 결합을 형성하는 방법도 있으나, 본 연구에서는 중합 중에 관능기 간의 반응에 의한 가교결합을 시도하였으며, AA의 카르복시기와 2-HEMA의 히드록시기가 반응하여 에스테르 가교결합을 형성하는 중합 방법을 채택하였다. 관능성 단량체인 AA와 2-HEMA의 농도를 각각 0~0.03 mol로 변화시켜 팽윤도를 측정하여, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 24시간 동안 침수시켰을 시 팽윤도는 약간 감소하는 추세를 보였으나, 168시간 동안 침수시켰을 때에 팽윤도는 뚜렷한 차이를 보였으며, 농도가 0.02 mol 이상에서는 시간에 따른 변화가 거의 없었다. 이는 가교결합이 증가할수록 분자간의 결합이 더욱 복잡해져 필름의 내수성이 증가한 것으로 판단된다. 또한 외관상으로도 AA와 2-HEMA의 농도가 각각 0 mol, 0.01 mol로 제조된 점착제는 필름이 물을 흡수해 처음 형태를 유지하지 못하였으나, 농도가 0.02 mol 이상에서 제조된 점착제는 필름이 처음 형태를 유지하였고, 백화현상이 거의 없으며 물을 흡수하였음에도 투명함을 거의 잃지 않았다. 따라서 AA와 2-HEMA의 농도가 0.02

mol 이상에서 수계형 점착제의 문제점 중 하나인 내수성을 향상시킬 수 있었다.

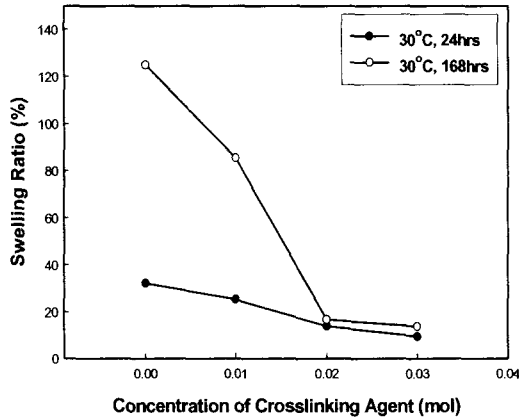


Fig. 2. Effect of crosslinking on swelling ratio (film thickness: 0.12 mm).

3.3. BMA 농도에 따른 내열성 변화

자동차 도막에 도포된 필름은 더운 날씨나 자동차의 엔진 열로 인해 접착 강도가 강해져 필름 박리 시에 필름이 찢어지거나 잔유물이 남을 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 BMA 단량체를 도입하여 내열성 향상을 시도하였다. Fig. 3은 BMA 농도 변화에 따른 박리 강도의 변화를 나타낸 것이다. 도포된 필름을 70°C에서 5시간 동안 항온 건조기에서 열처리 시

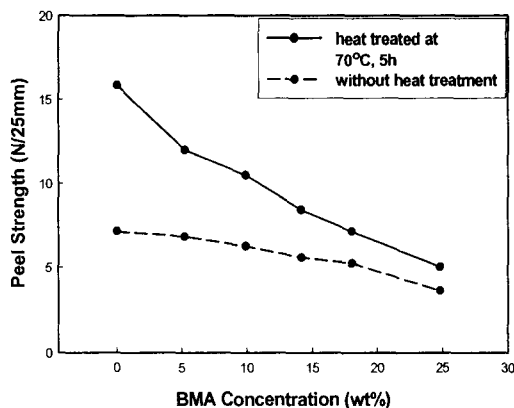


Fig. 3. Peel strength of PSA as a function of BMA concentration after heat treatment at 70°C for 5 hrs (film thickness: 0.12 mm).

킨 후 1시간 상온에서 유지하고, 그 후 박리 강도를 측정하였는데, 박리 강도는 BMA 농도가 증가함에 따라 감소하였고, 열처리하지 않은 것에 비해 접착력이 증가함을 알 수 있었다. Fig. 4는 상온에서 건조시킨 필름의 박리 강도와 70°C에서 5시간 동안 열처리한 후 측정된 박리 강도와의 변화율(%)을 나타내었다. BMA 농도가 0 wt% 에서는 박리 강도가 230%까지 변화하였으나, BMA 농도가 증가함에 따라 변화율이 감소하는 추세를 보였으며, 18 wt% 이상에서는 더 이상 감소하지 않았다. 모든 농도에서 요구조건을 충족시키지 못했으나, 18 wt% 부근에서 가장 근접한 내열성을 얻을 수 있었다.

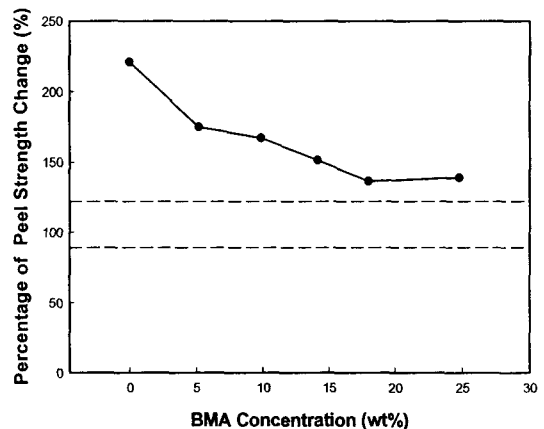


Fig. 4. Changes in peel strength of PSA as a function of BMA concentration before and after heat treatment at 70°C for 5 hrs (film thickness: 0.12 mm).

3.4. 필름의 열 안정성

합성된 자동차 도막 보호용 필름의 열 안정성을 알아보기로 TGA를 이용하여 열분석을 해보았으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 건조된 필름에 N₂가스를 투입하면서 1분당 10°C씩 600°C까지 열분석한 결과 340°C에서 열분해가 시작됨을 알 수 있었으며, 이로서 자동차 도막 보호제로 사용하기에 열 안정성이 충분한 것으로 판단되었다.

3.5. 내산성, 내알칼리성 및 내매연성

자동차 도막에 피해를 입힐 수 있는 산성, 알칼리성 및 매연에 대한 필름의 내성을 조사해보기 위하여 각각의 실험을 한 후 필름을 박리

하여 도막의 이상 유무를 관찰하였으며, 카메라를 이용하여 그 결과를 촬영하였다. Fig. 6은 혼합한 황산용액으로 내산성 시험을 실시한 사진으로서 필름을 박리시킨 후 도막의 상태를 육안으로 관찰한 결과 도막 표면에 아무 이상이 없음을 확인할 수 있었다. Fig. 7은 혼합한 수산화나트륨 용액으로 내알칼리성 시험을 실시한 사진으로서 필름을 박리시킨 후 도막의 상태를 육안으로 관찰한 결과 도막 표면에 광택 소실 및 손상이 없음을 확인할 수 있었다. Fig. 8은 인공매연을 사용하여 내매연성 시험을 실시한 사진인데, 필름을 박리시킨 후 도막의 상태를 육안으로 관찰한 결과 도막 표면에 이상이 없음을 확인할 수 있었다. 이상의 결과들을 종합해 볼 때, 수계형 아크릴 점착제가 산, 알칼리 및 매연에 대한 내성이 강함을 알 수 있었고, 자동차 도막 보호용 점착제의 기준을 충족시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

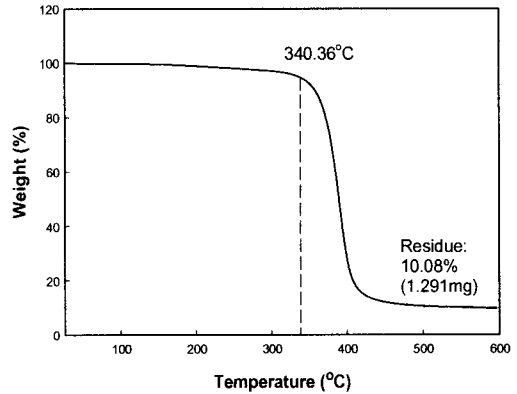


Fig. 5. Thermogravimetric curve of PSA (heating rate: 10 °C/min, N₂ flow, sample weight: 11.918 mg).

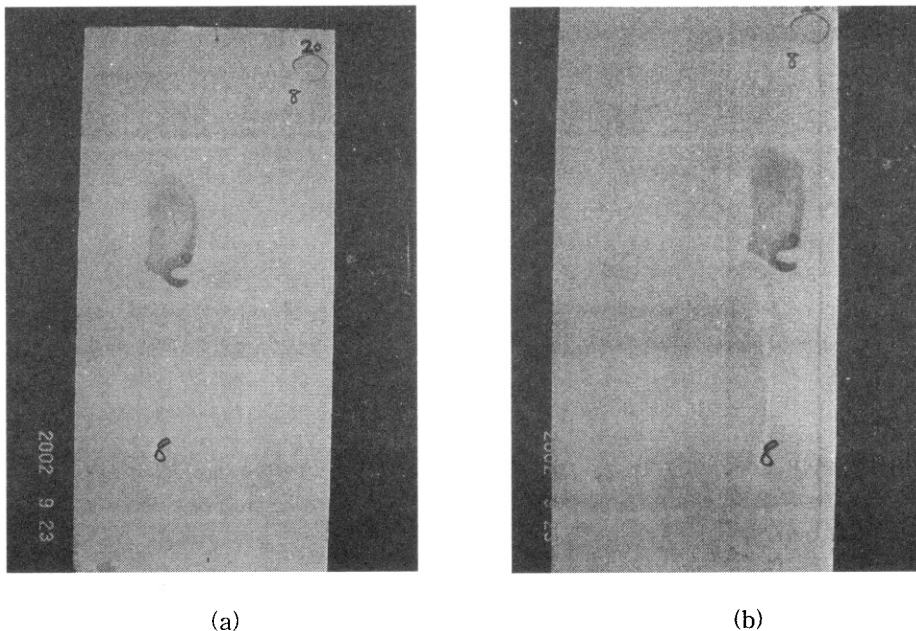
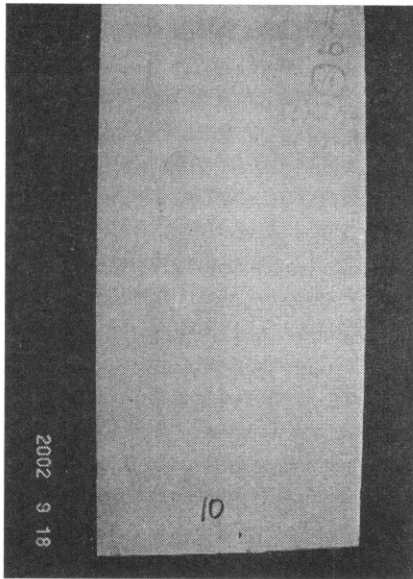
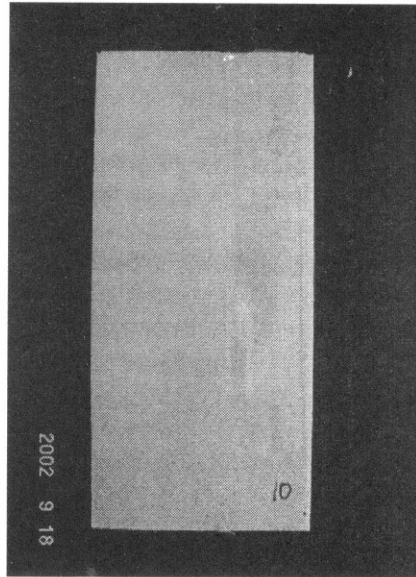


Fig. 6. Test of acid resistance of PSA: (a) before strip, (b) after strip.

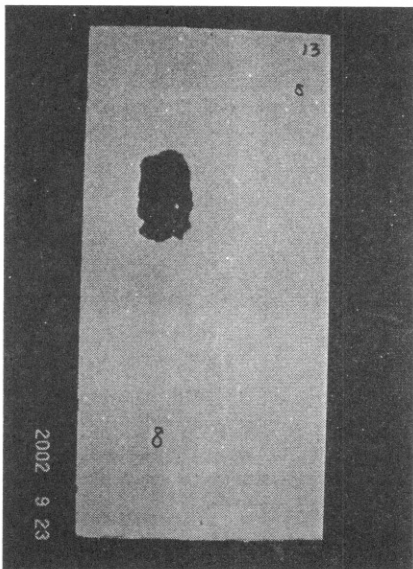


(a)

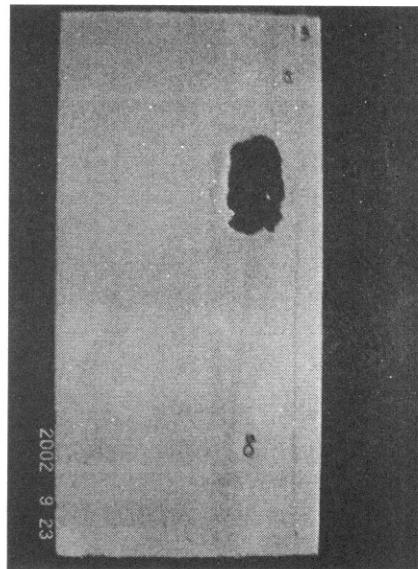


(b)

Fig. 7. Test of alkali resistance of PSA; (a) before strip, (b) after strip.



(a)



(b)

Fig. 8. Test of smoke resistance of PSA; (a) before strip, (b) after strip.

4. 결 론

자동차 도막 보호용 점착제의 내성 향상을 위하여, 기본 단량체인 BA(n-butyl acrylate) 및 AN(acrylonitrile)에 관능성 단량체인 BMA(n-butyl methacrylate), AA(acrylic acid) 및 2-HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)를 에멀전 중합시켜, 자동차 도막 보호용 점착제를 합성하였으며, 이 수계형 아크릴 점착제를 자동차 도막에 도포시켜 내성 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 내수성은 BMA 양에 따라 증가하였으나, BMA 농도가 14 wt% 이상에서는 큰 영향이 없었다. AA와 2-HEMA 단량체의 농도가 증가함에 따라 내수성이 향상되었으며, BMA 농도가 0.02 mol 이상에서는 내수성의 증가폭이 감소함을 확인하였다. 또한 외관상으로도 농도가 증가함에 따라 백화 정도가 현저히 감소함을 알 수 있었다. 따라서 BMA 도입과 가교결합을 통하여 내수성을 향상시킬 수 있었으며, 자동차 보호용 코팅제의 기준을 충족시킬 수 있었다.
2. 열처리에 따른 박리 강도의 변화(%)를 측정 한 결과 내열성은 자동차 보호용 코팅제의 요구사항에 약간 못 미쳤으나, BMA 농도가 18 wt% 정도에서 자동차용 기준에 근접한 결과를 얻을 수 있었다.
3. 내산성, 내알칼리성 및 내매연성을 시험한 결과 자동차 도막에 점착 잔유물 및 손상이 발견되지 않았으며, 수계형 아크릴 점착제는 이러한 오염원에 대하여 내성이 강함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 경기도 후원 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. W. Demartean and J. M. Loutz, Rheology of Acrylic Dispersions for Pressure Sensitive Adhesives, *Progress in Organic Coatings*, **27**, 33 (1996).
2. S. D. Tobing and A. Klein, Molecular Parameters and Their Relation to the Adhesive Performance of Emulsion Acrylic Pressure-sensitive Adhesive, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2558 (2001).
3. W. Brockmann and R. Huther, Adhesion Mechanisms of Pressure Sensitive Adhesives, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **16**, 81 (1996).
4. D. Satas, "Handbook of Pressure-sensitive Adhesive Technology", 2nd ed, p. 396, Van Norstrand Reinhold Co., New York (1989).
5. K. E. Min, H. G. Kim, K. Y. Choi, and K. H. Kwak, Studies on Acrylate Copolymer Soap-free Waterborne Coatings Crosslinked by Metal Ions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 91 (1999).
6. S. Y. Kwon, K. J. Seo, H. S. Park, and T. O. Kim, Synthesis and Physical Properties of Emulsion Type Acrylic Pressure Sensitive Adhesive, *J. Korean Fiber Soc.*, **35**(3), 142 (1998).
7. S. Hayashi, H. J. Kim, M. Kajiyama, H. Ono, H. Mizumachi, Z. Zufu, Miscibility and Pressure-sensitive Adhesive Performances of Acrylic Copolymer and Hydrogenated Rosin Systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 651 (1999).
8. M. C. Park, I. S. Seo, M. C. Lee, H. S. Shin, and J. C. Lim, Adhesive Property Changes of Water-based Pressure-sensitive Acryl Adhesive with Acrylic Acid Contents and Molecular Weight, *Polymer(Korea)*, **23**(5), 625 (1999).
9. H. C. Kim, J. C. Lim, M. C. Lee, and S. K. Park, Effect of Film Conditions on Adhesive Properties of Water-based Acrylic Pressure-sensitive Adhesive, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(7), 793 (2001).
10. S. Ghosh and N. Krishnamurti, Use of Glycidyl Methacrylate Monomers for Developing Crosslinkable Pressure

- Sensitive Adhesives, *European Polymer Journal*, **36**, 2125 (2000).
11. S. Wu and M. D. Soucek, Crosslinking of Acrylic Latex Coatings with Cycloaliphatic Diepoxide, *Polymer*, **41**, 2017 (2000).
 12. G. L. Tang, M. D. Song, G. J. Hao, T. Y. Guo, and B. H. Zhang, Studies on the Preparation of Stable and High Solid Content Emulsifier-free Latexes and Characterization of the Obtained Copolymers for MMA/BA System with the Addition of AHPS, *J. Appl. Polym. Sci.* **79**, 21 (2001).
 13. L. Yang, Z. Xie, and Z. Li, Studies on Acrylate Copolymer Soap-free Waterborne Coatings Crosslinked by Metal Ions", *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 91 (1999).
 14. Y. S. Park and S. G. Choi, The Influence of Thickener Content on the Properties of Acryl Emulsion Resin, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(2), 186 (2001).
 15. M. Nakamae, K. Yuki, T. Sato, and H. Maruyama, Preparation of Polymer Emulsions Using a Poly(vinyl alcohol) as Protective Colloid, *Physicochem. Eng. Aspects*, **153**, 367 (1999).
 16. Y. C. Kwak, J. Y. Hwang, S. H. Ahn, M. S. Kim, H. S. Park, and H. S. Hahm, Synthesis and Adhesion Characteristics of Water-Borne Acrylic Pressure Sensitive Adhesives(PSAs), *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **22**(2), 191 (2005).