

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08G 73/00
A61K 7/06



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96119244.5

[43] 授权公告日 2003 年 5 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1108331C

[22] 申请日 1996.10.5 [21] 申请号 96119244.5

[30] 优先权

[32] 1995.10.5 [33] JP [31] 258969/1995

[71] 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 原田夕纪子 篠田法正 助川诚

玉谷弘明

[56] 参考文献

EP0700950A 1996.03.13 C08G69/00

US5175285A 1992.12.29 C07D403/04

US5373088A 1994.12.13 C08G69/00

US5375004A 1994.10.18 C08G69/48

审查员 侯秋霞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

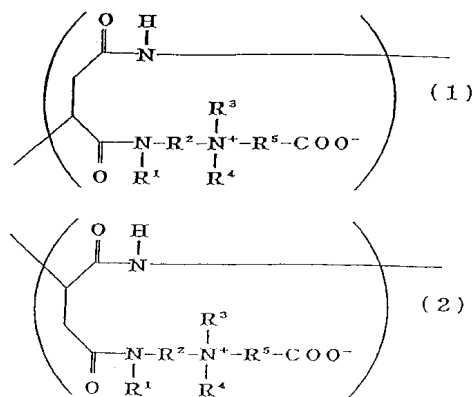
代理人 杨丽琴

权利要求书 9 页 说明书 89 页

[54] 发明名称 聚合物及其制备方法,头发处理组合物和化妆品组合物

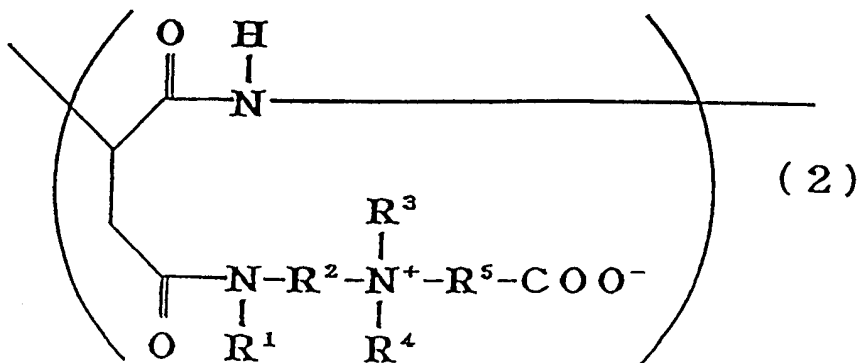
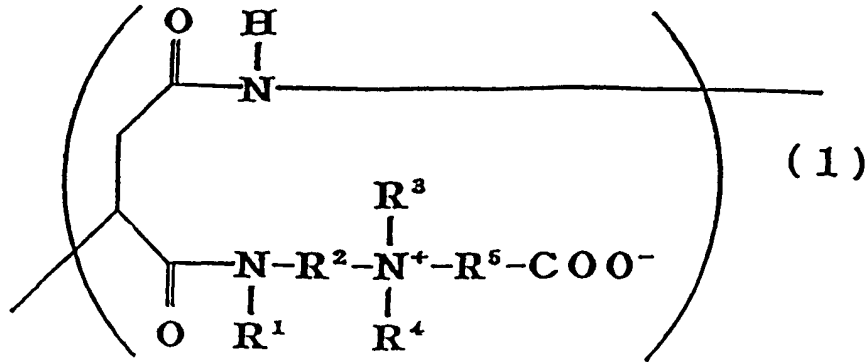
[57] 摘要

本发明公开了一种聚合物(聚天冬氨酸衍生物),聚合物分子中含有 1mol% 或更多摩尔百分数的至少一种重复单元,此重复单元选自式(1)和(2)所示的重复单元中。这些聚合物可用于制备具有良好的美发特性和良好的生物兼容性的头发处理组合物和化妆品组合物。



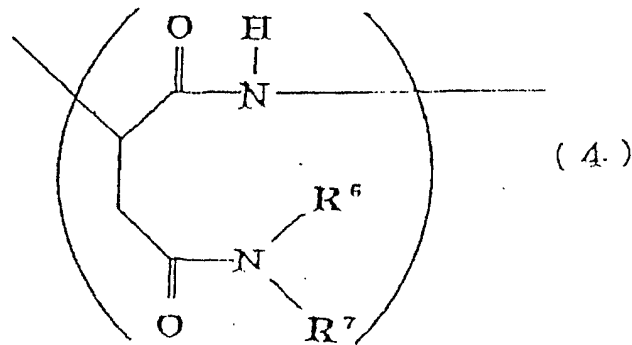
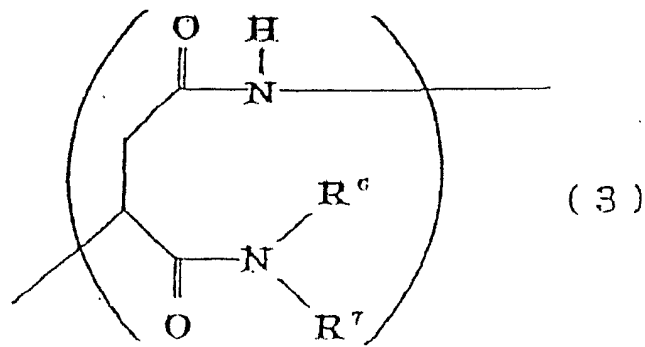
ISSN 1008-4274

1. 一种聚合物, 其中聚合物分子中包含1 mol %或更多摩尔的百分数的至少一个重复单元, 此重复单元选自如下式(1)和(2)所示的重复单元:



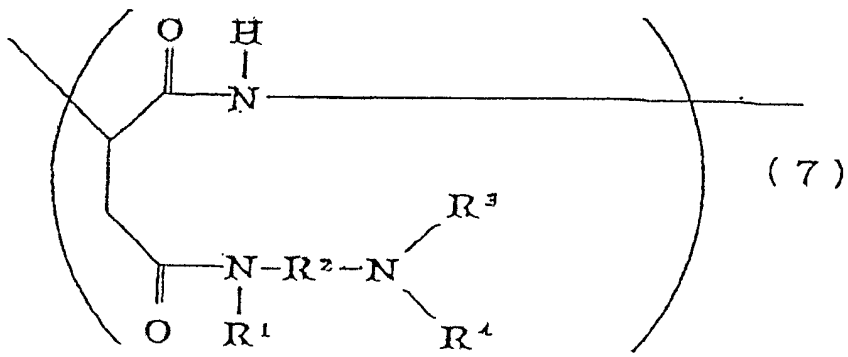
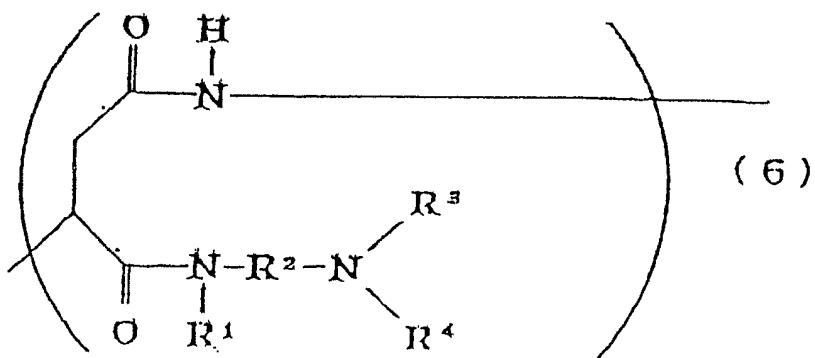
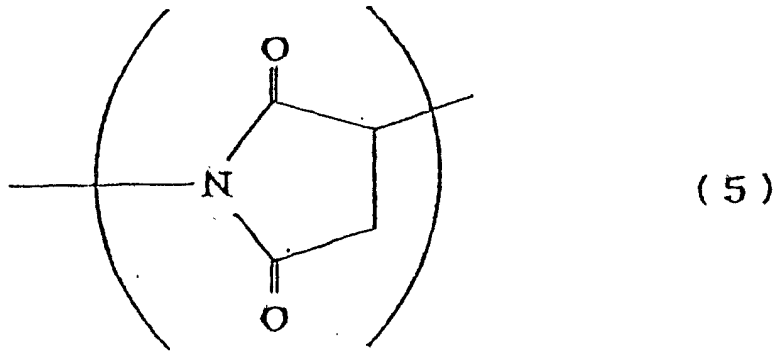
其中 R^1 是氢原子或 1-6 个碳原子低级烷基, 该烷基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子, R^2 和 R^5 分别是 1-24 个碳原子饱和或不饱和烷基, 该烷基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子, R^3 和 R^4 分别是 1-24 个碳原子的饱和或不饱和烷基, 该烷基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子, 其中 R^3 和 R^4 可键合在一起形成一个含有氮原子的六元环。

2. 如权利要求 1 所述的聚合物, 聚合物分子中还包含 99 mol % 或更少摩尔百分数的至少一个重复单元, 此重复单元选自下式 (3) 和 (4) 所示的重复单元:

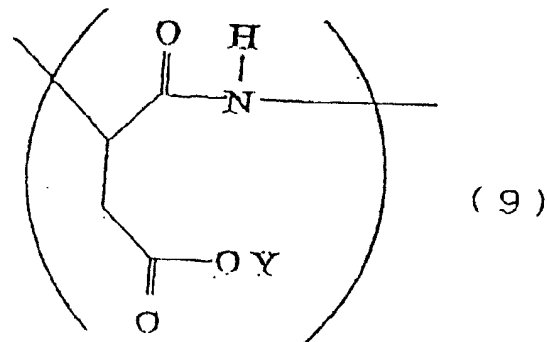
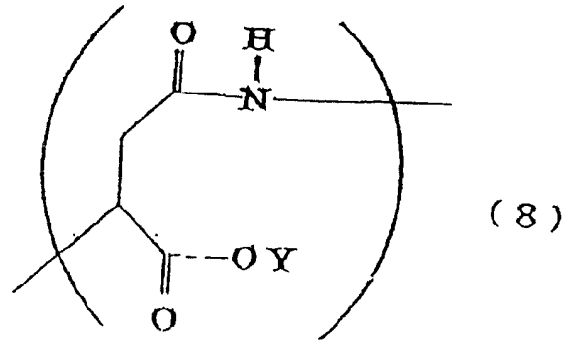


其中 R^6 和 R^7 分别是氢原子，或是1-24个碳原子的饱和或不饱和烃基，该烃基任选地含有选自N、O和S的原子， R^6 与 R^7 可键合在一起形成一个含有氮原子的六元环。

3. 如权利要求1所述的聚合物，聚合物分子中还含有99 mol %或更少摩尔百分数的至少一个重复单元，此重复单元选自式(3)和(4)所示以及下式(5)-(9)所示的得复单元：

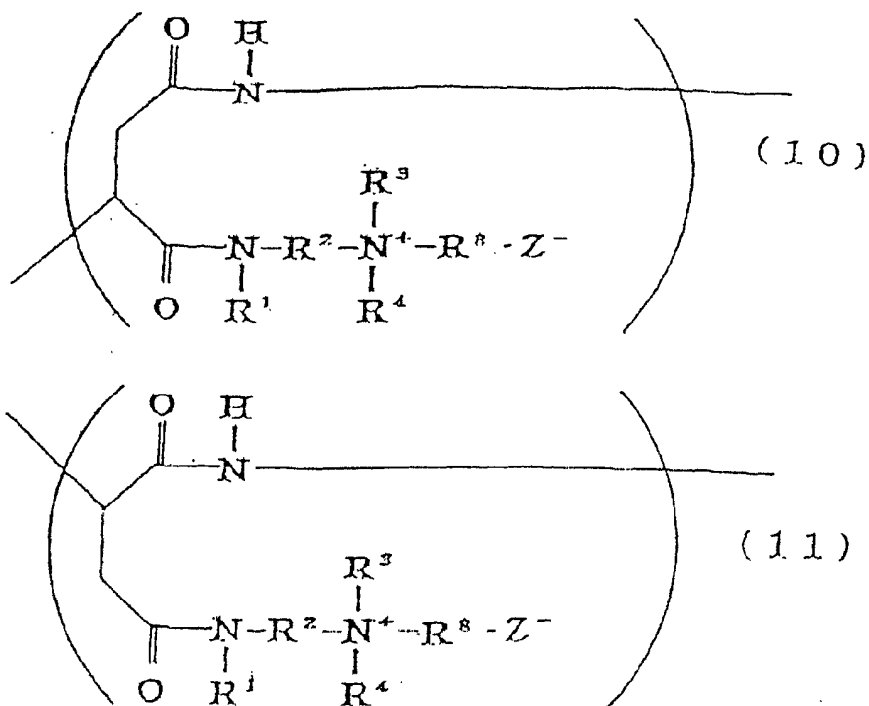


其中 R^1 是氢原子或是1 - 6 个碳原子低级烷基, 该烷基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子, R^2 是1 - 2 4 个碳原子的饱和或不饱和烷基, 该烷基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子, R^3 和 R^4 分别是1 - 2 4 个碳原子的饱和或不饱和烷基, 该烷基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子, R^3 与 R^4 可键合在一起形成一个含有氮原子的六元环;



Y 是氢原子, 碱金属原子或碱土金属原子。

4. 如权利要求1 所述的聚合物, 聚合物分子中还含有至少一个重复单元, 此重复单元选自式 (3) - (9) 所示以及下式 (10) 和 (11) 所示的重复单元 :



其中R¹是氢原子或是1-6个碳原子的低级烷基,该烷基任选地含有选自N、O和S的原子,R²是1-24个碳原子的饱和或不饱和烷基,该烷基任选地含有选自N、O和S的原子,R³和R⁴分别是1-24个碳原子的饱和或不饱和烷基,该烷基任选地含有选自N、O和S的原子,R³与R⁴可键合在一起形成一个含有氮原子的六元环,R⁵是氢原子或是1-24个碳原子的饱和或不饱和烷基,该烷基任选地含有选自N、O和S的原子,Z⁻是由有机酸或无机酸转化来的阴离子。

5. 如权利要求1所述的聚合物,其中式(1)和(2)中的R¹是氢原子,R²是1-5个碳原子的饱和烷基,该烷基任选地含有选自N、O和S的原子,R³是1-5个碳原子的饱和烷基,该烷基任选地含有选自N、O和S的原子,或者R³是1-2或1-8个碳原子的饱和或不饱和烷基,该烷基任选地含有选自N、O和S的原子,R⁴和R⁵分别是1-6个碳原子的饱和烷基,该烷基任选地含有选自N、O和S的原子。

6. 如权利要求2所述的聚合物,其中式(3)和(4)中的R⁶和R⁷分别是氢原子,或是4-18个碳原子的饱和或不饱和烷基,该烷基任选地含有选自N、O和S的原子。

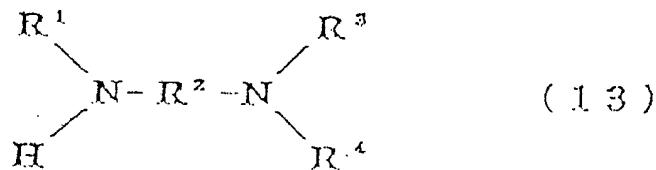
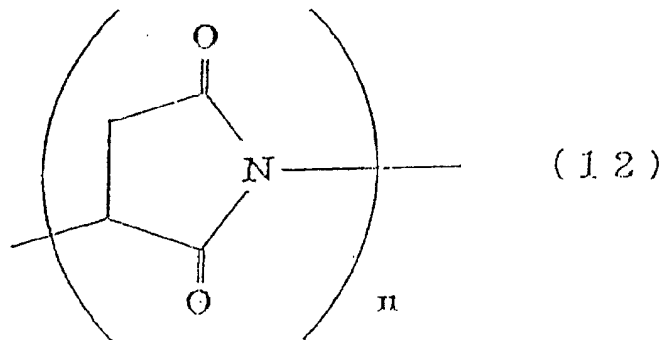
7. 如权利要求3所述的聚合物,其中式(6)和(7)中的R¹是氢

原子, R^2 是1 - 5 个碳原子的饱和烃基, 该烃基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子, R^3 和 R^4 分别是1 - 6 个碳原子的饱和烃基, 该烃基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子, 或是1 2 或 1 8 个碳原子的饱和或不饱和烃基, 该烃基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子。

8. 如权利要求4 所述的聚合物, 其中式 (1 0) 和 (1 1) 中的 R^1 是氢原子, R^2 是1 - 5 个碳原子的饱和烃基, 该烃基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子, R^3 和 R^4 分别是1 - 6 个碳原子的饱和烃基, 该烃基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子, R^5 是1 - 5 个碳原子的饱和烃基, 该烃基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子, 或是1 2 或 1 8 个碳原子的饱和或不饱和烃基, 该烃基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子。

9. 如权利要求1 所述的聚合物, 聚合物分子中所有重复单元的平均数目为1 0 - 5 , 0 0 0 。

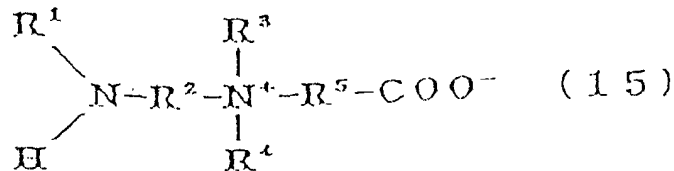
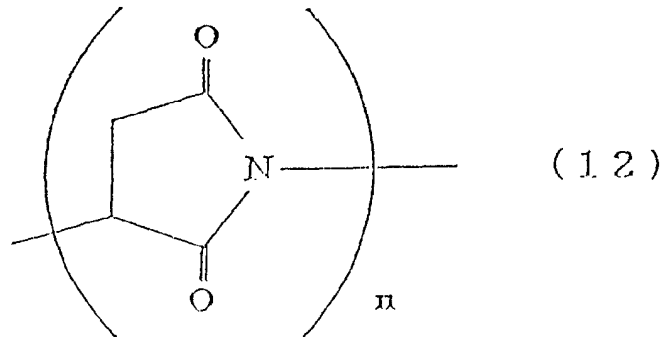
1 0 . 一种制备如权利要求1 所述聚合物的方法, 其中包括式 (1 2) 的聚琥珀酰亚胺与至少一种选自式 (1 3) 的胺及其盐的化合物进行反应, 将所得产物与式 (1 4) 的卤代脂肪酸盐进行反应而得到两性终产物,



式 (1 3) 中 R^1 是氢或1 - 6 个碳原子的低级烃基, 该烃基任选地含有选自 N、

O和S的原子, R^2 是1-2-4个碳原子的饱和或不饱和烃基, 该烃基任选地含有选自N、O和S的原子, R^3 和 R^4 分别是1-2-4个碳原子的饱和或不饱和烃基, 该烃基任选地含有选自N、O和S的原子, R^3 和 R^4 可键合在一起形成一个含有氮原子的六元环; 式(14)中, L是卤原子, R^5 是1-2-4个碳原子的饱和或不饱和烃基, 该烃基任选地含有选自N、O和S的原子, M是氢原子、碱金属原子、或碱土金属原子。

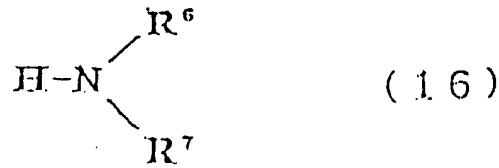
11. 一种制备如权利要求1所述聚合物的方法, 其中包括式(12)的聚琥珀酰亚胺与至少一种选自含有式(15)两性离子的胺及其盐的化合物进行反应



式(15)中 R^1 是氢原子或1-6个碳原子的低级烃基, 该烃基任选地含有选自N、O和S的原子, R^2 和 R^5 分别是1-2-4个碳原子的饱和或不饱和烃基, 该烃基任选地含有选自N、O和S的原子, R^3 和 R^4 分别是1-2-4个碳原子的饱和或不饱和烃基, 该烃基任选地含有选自N、O和S的原子, R^3 和 R^4 可键合在一起形成一个含有氮原子的六元环。

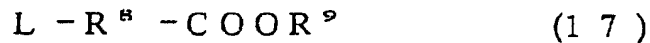
12. 如权利要求10所述的方法, 其中包括式(12)的聚琥珀酰亚胺与至少一种选自式(16)的胺及其盐的化合物和至少一种选自式(13)的胺及其盐的化合物进行反应, 将所得产物与式(14)的卤代脂肪酸盐进行反

应得到两性终产物，



式 (1.6) 中 R^6 和 R^7 分别是氢原子，或是 1 - 2 4 个碳原子的饱和或不饱和和烃基，该烃基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子， R^6 和 R^7 可键合在一起形成一个含有氮原子的六元环。

1.3. 如权利要求 1.2 所述的方法，其中包括式 (1.2) 的聚琥珀酰亚胺与至少一种选自式 (1.6) 的胺及其盐的化合物和至少一种选自式 (1.3) 的胺及其盐的化合物进行反应，将所得产物与式 (1.4) 的卤代脂肪酸盐，卤代烷和式 (1.7) 的卤代酯进行反应，得到两性终产物和阳离子终产物，



其中 R^8 和 R^9 分别是 1 - 2 4 个碳原子的饱和或不饱和烃基，该烃基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子。

1.4. 如权利要求 1.0 所述的方法，其中式 (1.3) 中的 R^1 是氢原子， R^2 是 1 - 5 个碳原子的饱和烃基，该烃基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子， R^3 和 R^4 分别是 1 - 6 个碳原子的饱和烃基，该烃基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子。

1.5. 如权利要求 1.0 所述的方法，其中式 (1.4) 中的 R^5 是 1 - 1 8 个碳原子的饱和或不饱和烃基，该烃基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子。

1.6. 如权利要求 1.2 所述的方法，其中式 (1.6) 中的 R^6 和 R^7 分别是 4 - 1 8 个碳原子的饱和或不饱和烃基，该烃基任选地含有选自 N、O 和 S 的原子。

1.7. 一种含有如权利要求 1 所述聚合物的头发处理组合物。

18. 一种含有权利要求 1 所述聚合物的化妆品组合物。

1.9. 一种胶样美发组合物，含有 (A) 0.1 - 2 0 % w t 的权利要求

1 所述的聚合物, (B) 0.1 - 10 %wt 的成胶基料物质, (C) 70 - 99.8 %wt 基本由水和/或1 - 6 个碳原子的低级醇组成的溶剂。

20. 一种如权利要求19所述的胶样美发组合物, 其中成胶基料物质部分或全部是交联的羧基乙烯基聚合物的中和盐。

21. 一种美发喷发胶组合物, 含有 (A) 0.1 - 20 %wt 如权利要求1所述的聚合物, (B) 10 - 99.8 %wt 溶剂, (C) 10 - 75 %wt 的推进剂。

22. 一种美发树脂组合物, 含有 (A) 0.1 - 20 %wt 如权利要求1所述的聚合物, (B) 80 - 99.9 %wt 的溶剂。

23. 一种染发剂组合物, 含有 (A) 0.1 - 20 %wt 如权利要求1所述的聚合物, (B) 0.1 - 10 %wt 颜料, (C) 70 - 99.8 %wt 基本由水和/或1 - 6 个碳原子的低级醇组成的溶剂。

聚合物及其制备方法，头发
处理组合物和化妆品组合物

本发明涉及一种至少部分由具有含有内铵盐结构的侧基的重复单元组成的聚合物（如聚天冬氨酸衍生物），这些衍生物的制备方法，及含有这些聚合物的头发处理组合物与化妆品组合物。

基本由合成聚合化合物组成的头发处理剂（如定型乳液和喷发胶）优于油性化妆品，因为这些头发处理剂的粘性小，洗发时很容易洗掉。作为这些合成聚合物，可以使用非离子、阴离子和阳离子聚合物。然而使用非离子聚合物尚有疑问，如其易于形成薄片并且在高温和高湿度条件下头发定型能力差。高温和高湿度条件下在头发定型力方面阴离子聚合物优于非离子聚合物，但其仍存在着与头发亲合力低，不适用于头发的缺陷，由于过量的阳离子物质会产生沉淀，因此阳离子物质的使用受到限制。在高温、高湿度条件下阳离子聚合物与非离子聚合物相同，其头发定型力弱，此外，由于阳离子聚合物的阳离子特性，并存在毒性及皮肤刺激问题。考虑到这些情况，对护发剂展开了广泛研究，其研究情况介绍如下：

日本特许公告17009/180公开了一种由异丁烯酸二甲基氨基乙酯/丙烯酸乙酯/异丁烯酸丁酯共聚合物组成的含有两性一氧乙酸根离子的聚合物，这种聚合物可用于气溶胶型美发用品。此外，日本特许公告32165/

87公开了一种可用于美发的含有两性离子的聚合物（如，异丁烯酸N-异丁烯酰乙基-N，N-二甲基-L ammonium- α -N-甲基羧基甜菜碱）。但是这些护发剂在高温条件下，头发型能力不够强。含有两性离子的聚合物对人体不够安全，护发后的剩余物会进入自然界（如河流中），它们很难分解，会在自然界中积累起来。

日本特许公开92809/'81中公开了一种在以卤代烃作推进剂的气溶胶喷剂中应用的含两性离子的聚合物。但是，当这种含两性离子的聚合物在新型气溶胶喷剂中应用时，由于环境保护问题，以烃（如丙烷或丁烷）代替卤代烃，烃的存在造成聚合物在聚合物溶液（如醇或其类似物作溶剂）中溶解

度的降低，因此溶液变得不均匀和/或聚合物会析出。因此，喷胶会形成不均匀的薄层和/或引起喷口堵塞。

日本特许公靠2 B 2 1 9 / ' 8 9 公开了一种通过丙烯酸二甲基氨基烷基酯和丙烯酸长链烷基酯与一种卤乙酸碱金属盐进行反应而得到的含有两性离子的丙烯酸树脂。但是这种含两性离子的丙烯酸树脂对人体不够安全。此外，它还存在如下问题：由于它是一主链上有碳-碳键的聚合物，因此很难在自然环境中分解，当使用的由头发上清洗下来的物质及其类似物进入自然界（如河流时），它会在环境中积累起来。

在这种情况下，人们一直想研制开发一种可满足各种护发性能求的护发用组合物，它具有良好的美发性能（特别是即在高湿度状态下有良好的定型能力，又能在使用中具有良好的生物互溶性），在使用或倾倒后易于分解而不对环境产生影响。

有关化妆品的水溶性聚氨基酸的应用技术的研究情况介绍如下：

日本特许公开2 0 9 6 3 5 / ' 8 4 中公开了当聚谷氨酸盐用作美容用湿润剂时，可使皮肤湿润光滑并能防止皮肤变粗糙，但是聚谷氨酸盐存在着保湿性能依赖p H的缺陷，除了中性条件以外，在其它p H条件下不能达到令人满意的保湿功效。

日本特许公开2 7 7 9 1 6 / ' 9 5 中公开了一种利用聚天冬氨酸和氨基酸，吡咯烷酮羧酸和甘氨酸甜菜碱得到的湿润并且手感光滑的化妆品。但这些化妆品与皮肤及头发的亲合力不够，在高湿度条件下会令人有粘的感觉。

日本特许公开3 5 6 9 8 / ' 8 8 中公开了一种利用至少一种选自聚谷氨酸及其盐、聚天冬氨酸及其盐的皮肤刺激抑制剂的表面活性剂组合物。US 专利3, 8 4 6, 3 8 0 公开了用作表面活性剂的侧链上有一个疏水基团一个亲水基团的聚天冬氨酸衍生物。此外，US 专利4, 3 6 3, 7 9 7 中公开了一种用作香波、洗剂、染料和溶液的、并可与以聚- β -氨基丙酸为基的聚合物一起作为美发用品的含有硫羟基的聚天冬氨酸衍生物。日本特许公开2 4 8 0 7 2 / ' 9 4 中公开了一种用作香波、头油、头发洗剂、头发梳理剂 (h a i r b r u s h i r g a g e n t) 的具有硫羟基和/或二硫化物基团的水溶性聚氨基酸衍生物。但是用这些聚氨基酸盐的化妆品不能定型头发。

在日本特许公开4 8 3 3 5 / ' 8 2 中公开了一种由异丁烯酸得到的含有

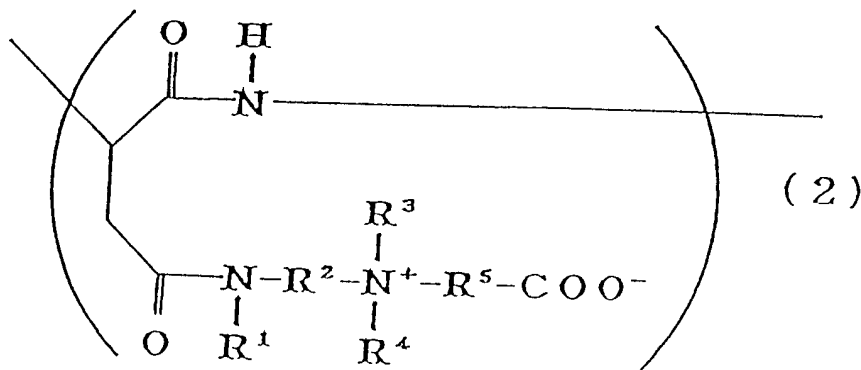
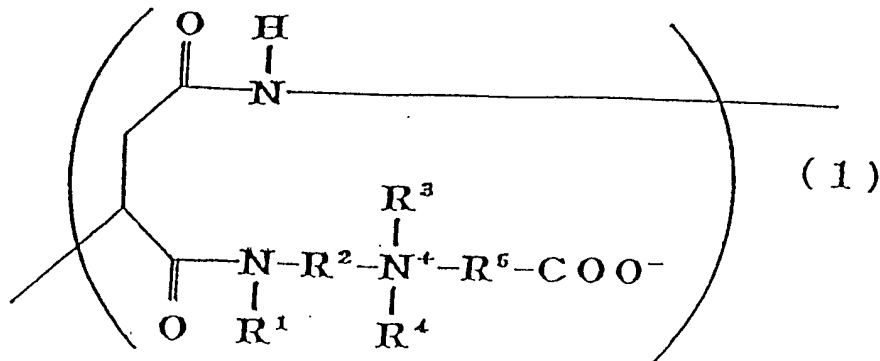
两性离子的聚合物，它可用作使虹彩剂很好地、稳定地分散在香波组合物中的分散稳定剂。但这种含两性离子的聚合物对人体的安全性不够，并且在自然环境中难以分解，会在环境中积累起来。

因此，目前还没有找到即能满足各种对化妆品的性能要求，展现优异的美发性质（特别是在高湿度的状态下优良的定型能力及使用时优良的生物兼容性），同时又因其在使用或倾倒后易于分解而不会污染环境的化妆品组合物。

本发明的第一目的是提供一种用于制备护发用组合物、化妆品组合物及其类似物的聚合物，聚合物的特征在于，在使用中能表现出良好的美发特性（特别是高湿度状态下良好的定型能力），与人体的良好生物兼容性（包括，例如与实验用动物如老鼠和兔子的眼睛和皮肤的生物兼容性）及低诱变性，因为它们在使用或倾倒后易于分解，因此对环境无害。

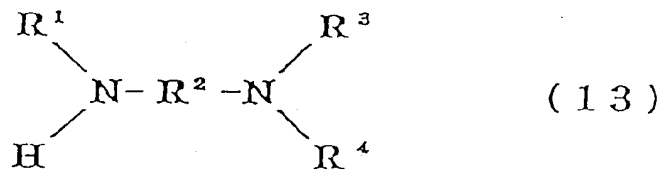
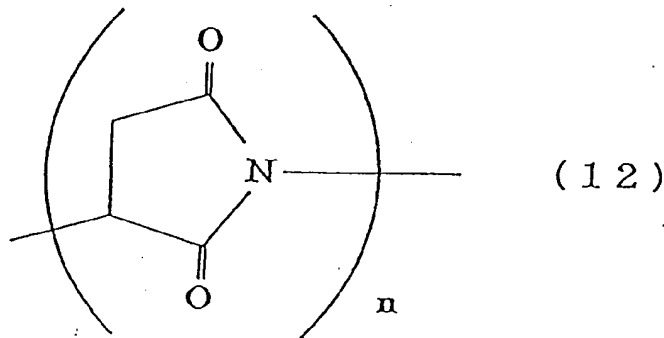
本发明的第二个目的是提供一种以简便、令人满意的方式制备具有上述良好特性的聚合物的方法。

上述第一个目的是通过一种分子中含1 mol %或更多摩尔百分数的选自下式(1)和(2)所示重复单元的重复单元的聚合物实现的。



其中 R^1 是氢原子或1 - 6 个碳原子的低级烷基, R^2 和 R^5 分别是1 - 2 4 个碳原子的饱和或不饱和烃基, R^3 和 R^4 分别是氢原子, 或1 - 2 4 个碳原子的饱和或不饱和的烃基, 其中, R^3 与 R^4 可结合在一起形成一个含氮原子的六元环。

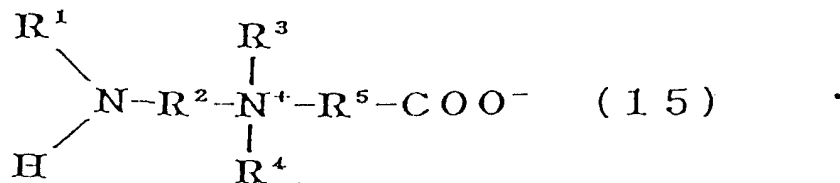
本发明的第二个目的是通过一种制备本发明所述的聚合物的方法实现的。这种方法包括: 式 (1 2) 的聚琥珀酰亚胺与至少一种选自式 (1 3) 的胺及其盐的化合物进行反应, 然后将得到的产物与式 (1 4) 的卤化脂肪酸盐进行反应而两性化,



式 (1 3) 中: R^1 是氢原子或是一个1 - 6 个碳原子的低级烷基, R^2 是1 - 2 4 个碳原子的饱和或不饱和的烃基, R^3 和 R^4 分别氢原子或1 - 2 4 个碳的饱和或不饱和的烃基, 其中, R^3 和 R^4 可结合在一起形成一个含氮原子的六元环。

式 (1 4) 中的L 是卤素原子, R^5 是1 - 2 4 个碳原子的饱和或不饱和烃基, M 为氢原子, 碱金属原子或碱土金属原子。

本发明的第二个目的也可通过另一种制备本发明所述的聚合物的方法实现。这种方法包括式 (12) 的聚琥珀酰亚胺与至少一种选自含式 (15) 两性离子的胺及其盐的化合物进行反应,



式 (15) 中的 R^1 是氢原子或 1 - 6 个碳原子的低级烷基, R^2 和 R^5 分别是 1 - 24 个碳原子的饱和或不饱和烷基, R^3 和 R^4 分别是氢原子, 或 1 - 24 个碳饱和或不饱和的烷基, 其中 R^3 和 R^4 可键合在一起形成一个含有氮原子的六元环。

本发明的新聚合物具有良好的生物兼容性和分解性, 并至少部分由重复单元组成, 这些单元具有一个包括一种如式 (1) 和 (2) 所示的特殊甜菜碱结构的侧基, 因此本发明的新聚合物表现出良好的护发特性 (特别是在高湿度情况下具有良好的定型能力)。当它们用作护发用组合物、化妆品组合物及其类似物时, 在护发后它们表现出良好的湿润性、形成的膜的柔软性、光滑性、天然柔软性。此外它们在制备护发用组合物和化妆品组合物上表现出良好的加工性。

优选实施方案:

[聚合物 (聚天冬氨酸衍生物)]

本发明的聚合物分子中包含 1 mol % 或更多摩尔百分数的至少一个重复单元, 此重复单元是选自前述式 (1) 和式 (2) 所示的重复单元的。这些重复单元是将天冬氨酸或其盐缩合得到的聚琥珀酰亚胺的重复单元进行化学改性而得到的。尽管对本发明聚合物的制备方法没有什么限制, 但通常用聚天冬氨酸衍生物。在下面的介绍中, 将本发明的聚合物缩写为聚天冬氨酸衍生物。 “

“烃基”在本文中代表直链烃基、支链烃基和环烃基，及含有除C、H以外的其他原子（如N、O和S）的取代烃基，如，“烃基”包含带有羧基、氨基、羟基或酯基团的烃基。

式（1）和（2）中出现的取代基是如下定义的：

R^1 是氢原子或1-6个碳原子的低级烃基， R^1 的具体实例包括氢原子；烷基，如甲基、乙基、丙基、丁基；羟烷基，如羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟丁基。其中优选氢原子、甲基、乙基、羟甲基、羟乙基，更优选氢原子、甲基、乙基，最优选氢原子。

R^2 和 R^5 分别是1-24个碳原子的饱和或不饱和烃基。 R^2 和 R^5 的具体实例包括亚烷基，如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚十二烷基、亚十八烷基；亚环烷基，如亚环丁基、亚环戊基、亚环己基、羟基亚烷基，如羟基亚乙基、羟在亚丙基、羟基亚丁基、羟基亚戊基、羟基亚乙基；和亚链烯基，如亚乙烯基、亚丙烯基、亚丁烯基、亚戊烯基、亚己烯基、亚十三碳烯基、亚十四碳烯基、亚十六碳烯基、亚十八碳烯基等。其它实例包括氮杂烷基和氮杂亚烯基，如氮杂亚丁基、氮杂亚戊基；氧杂亚烷基和氧杂亚烯基，如氧杂亚丙基、氧杂亚丁基和氧杂亚戊基；硫杂亚烷基和硫杂亚烯基，如硫杂亚丁基、硫杂亚戊基。

其中 R^2 和 R^5 优选1-18个碳原子的亚烷基、羟基亚烷基、亚链烯基。 R^2 更优选1-5个碳原子的亚烷基和羟基亚烷基。 R^5 更优选1-5个碳原子的亚烷基和羟基亚烷基，12-18个碳原子的亚烷基、羟基亚烷基、亚链烯基。 R^2 最优选亚丙基， R^5 最优选亚甲基、亚乙基、亚十二烷基、亚十八烷基。

R^3 和 R^4 分别是氢原子，或是的1-24个碳原子的饱和或不饱和烃基， R^3 与 R^4 可键合在一起形成一个含有氮原子的六元环。 R^3 和 R^4 的实例包括烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、十二烷基、十八烷基；环烷基，如环丁基、环戊基、环己基；羟基烷基如羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟丁基、羟戊基、羟己基、羟十二烷基、羟十八烷基；链烯基，如丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十六碳烯基、十八碳烯基等。其它实例包括氮杂烷基和氮杂链烯基，如氮杂丙基、氮杂四甲基、氮杂戊基、氮杂己基；氧杂烷基和氧杂链烯基，如氧杂乙基、氧杂丙基、氧杂四甲

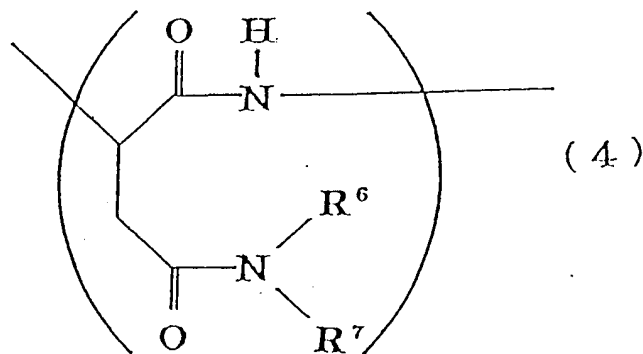
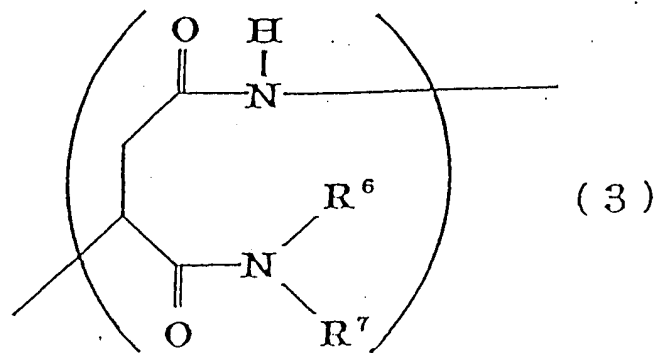
基、氧杂戊基、氧杂己基、氧杂庚基、氧杂辛基；硫杂烷基和硫杂链烯基，如硫杂四甲基、硫杂五甲基、硫杂己基、硫杂庚基和硫杂辛基。

其中优选1-18个碳原子的烷基、羟烷基和链烯基。更优选1-6个碳原子的烷基和羟烷基，12-18个碳原子的烷基和链烯基。更优选甲基、乙基、丙基、十二烷基十八烷基、十八碳烯基。

当 R^3 和 R^4 键合在一起形成一个含氮原子的六元环时，也就是一个含氮六元环由 R^3 和 R^4 键合而形成时，优选由上述各种基团所形成的六元环。更优选哌嗪环、哌啶环和吗啉环，最优选吗啉环。

另一方面，式(1)和(2)中， R^1 优选氧原子， R^2 优选1-5个碳原子的饱和烃基， R^5 优选1-5个碳原子的饱和烃基或是12-18个碳原子的不饱和烃基， R^3 和 R^4 分别是1-6个碳原子的饱和烃基。

本发明聚合物分子中优选包含1 mol %或更多摩尔百分数的至少一个重复单元，此重复单元优选选自式(1)和(2)所示的重复单元，聚合物分子中另含99 mol %或更少摩尔百分数的至少一个重复单元，该单元优选选自如下式(3)和(4)所示的重复单元。

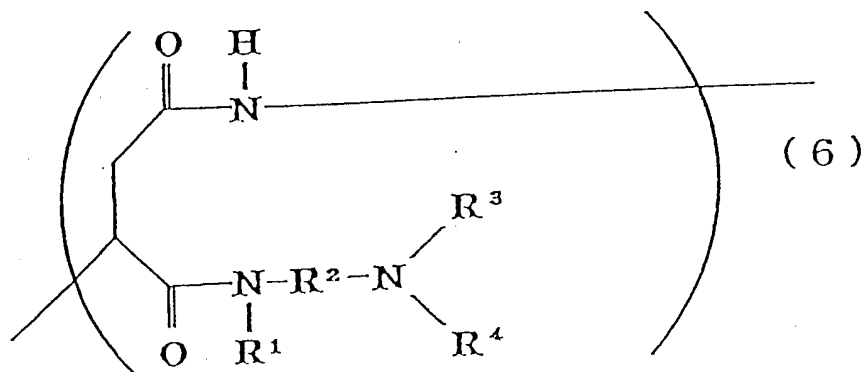
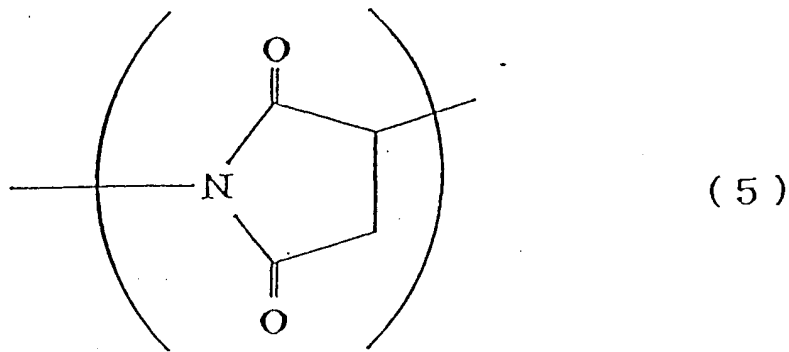


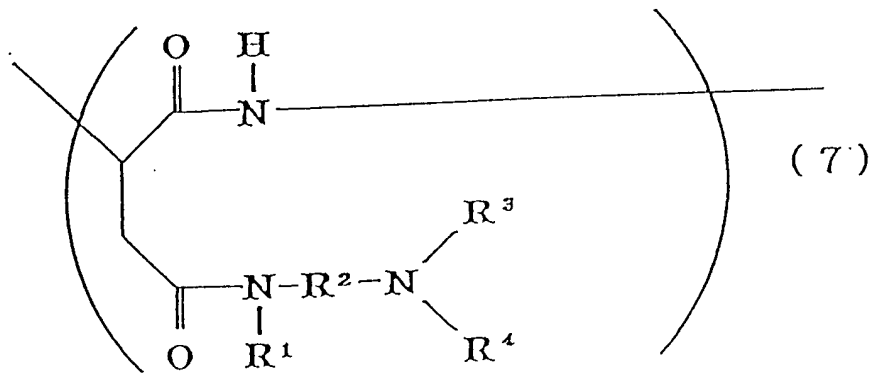
其中 R^6 和 R^7 分别是氢原子,或是1-2-4个碳原子的饱和或不饱和烃基, R^6 与 R^7 可键合在一起形成含氮原子的六元环。

如果本发明的聚合物含有具有作为式(3)和(4)所示侧链基团的疏水基团时,本发明聚合物的护发功效(特别是在高湿度状况下良好的定型能力)则更加显著。 R^6 和 R^7 分别优选氢原子,或是式(3)和(4)中的4-18个碳原子的饱和或不饱和烃基。

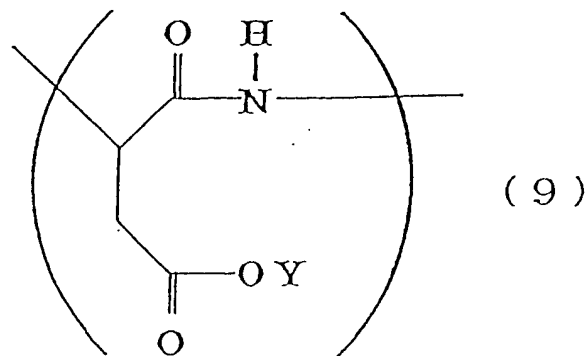
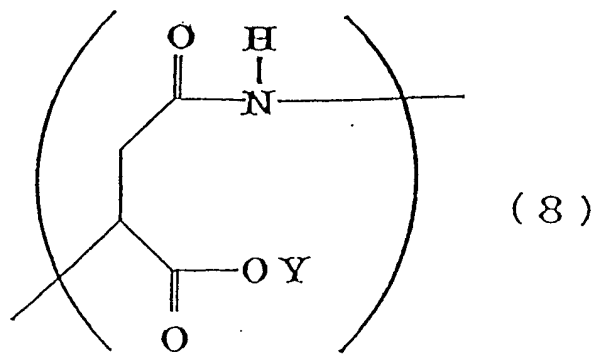
式(3)和(4)中 R^6 和 R^7 的实例同前述式(1)中 R^3 和 R^4 的实例,除此之外 R^6 和 R^7 中的一个优选氢原子,另一个优选7-18个碳原子的烷基、羟烷基、链烯基或氧杂烷基,更优选丁基、异丁基、十二烷基、氧杂己基、氧杂十二烷基、十八烷基、十八碳烯基。

优选的是:本发明聚合物分子中包含1 mol %或更多摩尔百分数的至少一个重复单元,此重复单元优选选自式(1)和(2)所示的重复单元,聚合物分子中另含99 mol %或更少摩尔百分数的至少另一个重复单元,此重复单元选自如下式(5)-(9)所示的及式(3)和(5)所示的重复单元。





其中 R^1 是氢原子或1 -6 个碳原子的低级烷基, R^2 是1 -2 4 个碳原子的饱和或不饱和烷基, R^3 和 R^4 分别是氢原子, 或1 -2 4 个碳原子的饱和或不饱和烷基, R^3 与 R^4 键合在一起形成一个含氮原子的六元环;



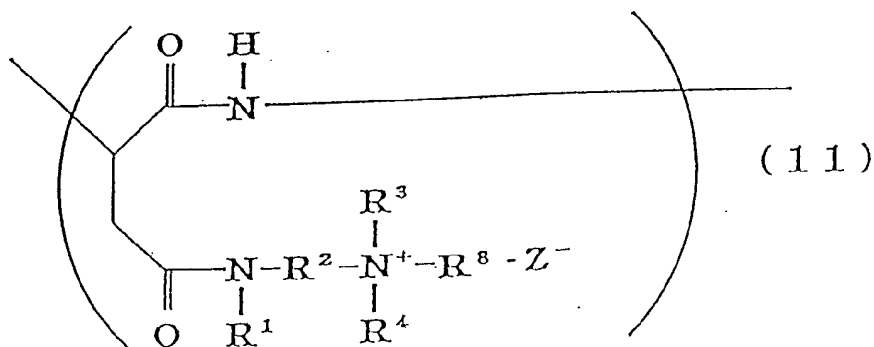
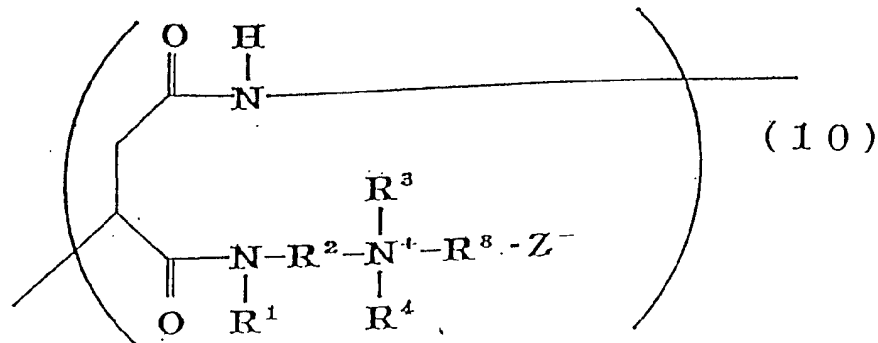
其中Y是氢原子，碱金属原子或碱土金属原子。

R^1 优选氢原子， R^2 优选1-5个碳原子的饱和烷基， R^3 和 R^4 分别优选1-6个碳原子的饱和烷基，或是式(6)和(7)中的12或18个碳原子的饱和或不饱和烷基。

式(6)和(7)中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的实例同前述式(1)和(2)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的实例(和六元环)，此外，式(6)和(7)中 R^3 和 R^4 的优选实例包括氢原子。

式(8)和(9)中Y的实例包括氢原子；碱金属原子，如钠、铝、钾；碱土金属原子，如钙、钡、镁等。其中优选氢原子、钠、钾、钙和镁。

优选的是：本发明聚合物分子中包含1 mol %或更多摩尔百分数的至少一个重复单元，此重复单元优选自式(1)和(2)所示的重复单元，聚合物分子中另含至少另一个重复单元，此重复单元选自如下式(10)和(11)所示的及式(3)-(9)所示的重复单元。



其中 R^1 是氢原子或1-6个碳原子的低级烷基， R^2 是1-24个碳原子的饱和或不饱和烷基， R^3 和 R^4 分别是氢原子或1-24个碳原子的饱和或不饱和烷基， R^3 和 R^4 可键合在一起形成一个含氮原子的六元环， R^5 是氢原子，或是1-24个碳原子的饱和或不饱和烷基， Z^- 是由有机酸或无机酸得的阴离子。

式(10)和(11)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的实例同前述式(1)和(2)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 的实例(和六元环)，式(10)和(11)中 R^5 的实例同式(1)和(2)中 R^3 和 R^4 的实例。式(10)和(11)中 R^3 、 R^4 和 R^5 的优选实例包括氢原子。

R^1 优选氢原子， R^2 优选1-5个碳原子的饱和烷基， R^3 和 R^4 分别优选1-6个碳原子的饱和烷基， R^5 优选1-5个碳原子的饱和烷基，或式(10)和(11)中的12或18个碳原子的饱和或不饱和烷基。

Z^- 是由有机酸或无机酸得到的阴离子。 Z^- 的实例包括由无机酸得到的阴离子如 OH^- ， Cl^- ， Br^- ， F^- ， I^- ， CO_3^- ， PO_3^- ， SO_4^- ；和由有机酸得到的阴离子，如脂肪族碳阴离子，芳族碳阴离子，脂肪族硫离子，芳族硫离子。

对本发明聚天氨酸衍生物分子中 α -重复单元与 β -重复单元的比例并没有特别的限制。例如，可以只有一种类型的重复单元存在，或者两种类型的重复单元存在于混合物中。

在本发明的聚天冬氨酸衍生物中，式(1)和/或式(2)重复单元(以下指两性离子结构单元)的比例为1-100 mol %。本发明的聚天冬氨酸衍生物可以含有除两性离子结构单元以外的其它重复单元而不会影响本发明的效果。作为除两性离子结构单元以外的重复单元，至少一种是选自式(3)和式(11)所示的重复单元的。

特别是当聚天冬氨酸衍生物含有至少一个选自如式(3)和(4)所示重复单元(以下指“疏水结构单元”)的重复单元时，其在高湿度状态下的定型效果更加显著。当产品性能与重复单元的种类有关时，能够真正防止产品定型能力降低所需的其他重复单元，如式(6)-(11)所示重复单元，的比例优选50 mol %或更小。

本发明聚天冬氨酸衍生物在溶液中的溶解度可通过调节两性离子结构单元

和式(3)-(11)的重复单元的比例得到控制。特别是可通过调节疏水结构单元与式(3)和式(4)中R⁶和R⁷的碳原子数目的比例得到控制。一般来说,考虑到产品的美发特性及作为其作为头发处理剂的实际应用,优选溶于水,水/乙醇或乙醇的树脂。

本发明的聚天冬氨酸衍生物中,以下实施方案[a]-[g]为优选实施方案,因为它们保持良好的美发特性时可溶于水或水/乙醇。

[a]1-5个碳原子的疏水性结构单元占15-90mol%,两性离子结构单元占10-85mol%,如果包含有其它单元,其它单元选自式(5)-(11)的单元。

[b]6-10个碳原子的疏水性结构单元占5-80mol%,两性离子结构单元占20-95mol%,如果包含有其它单元,其它单元选自式(5)-(11)的单元。

[c]11-18个碳原子的疏水性结构单元占1-35mol%,两性离子结构单元占65-99mol%,如果包含有其它单元,其它单元选自式(5)-(11)的单元。

[d]1-5个碳原子的疏水性结构单元占15-90mol%,6-10个碳原子的疏水性结构单元占5-80mol%,两性离子结构单元占10-80mol%,如果包含有其它单元,其它单元选自式(5)-(11)的单元。

[e]1-5个碳原子的疏水性结构单元占15-90mol%,11-18个碳原子的疏水性结构单元占1-35mol%,两性离子结构单元占10-84mol%,如果包含有其它单元,其它单元选自式(5)-(11)的单元。

[f]6-10个碳原子的疏水性结构单元占5-80mol%,两性离子结构单元占20-94mol%,如果含有其它单元,其它单元选自式(5)-(11)的单元。

[g]1-5个碳原子的疏水性结构单元占15-90mol%,6-10个碳原子的疏水性结构单元占5-80mol%,11-18个碳原子的疏水性结构单元占1-35mol%,两性离子结构单元占10-79mol%,如果含有其它单元,其它单元选自式(5)-(11)的单元。

本发明的聚天冬氨酸衍生物中，以下实施方案[h.] - [n]为优选实施方案，因为它们保持良好的美发特性时可溶于乙醇。

[h] 1 - 5 个碳原子的疏水性结构单元占50 - 95 mol %，两性离子结构单元占5 - 50 mol %，如果含有其它单元，其它单元选自式(5) - (11)的单元。

[i] 6 - 10 个碳原子的疏水性结构单元占20 - 99 mol %，两性离子结构单元占1 - 80 mol %，如果含有其它单元，其它单元选自式(5) - (11)的单元。

[j] 11 - 18 个碳原子的疏水性结构单元占10 - 40 mol %，两性离子结构单元占60 - 90 mol %，如果含有其它单元，其它单元选自式(5) - (11)的单元。

[k] 1 - 5 个碳原子的疏水性结构单元占50 - 95 mol %，6 - 10 个碳原子的疏水性结构单元占20 - 99 mol %，两性离子结构单元占1 - 30 mol %，如果含有其它单元，其它单元选自式(5) - (11)的单元。

[l] 1 - 5 个碳原子的疏水性结构单元占50 - 95 mol %，11 - 18 个碳原子的疏水性结构单元占10 - 40 mol %，两性离子结构单元占5 - 40 mol %，如果含有其它单元，其它单元选自式(5) - (11)的单元。

[m] 6 - 10 个碳原子的疏水性结构单元占20 - 99 mol %，11 - 18 个碳原子的疏水性结构单元占10 - 40 mol %，两性离子结构单元占1 - 70 mol %，如果含有其它单元，其它单元选自式(5) - (11)的单元。

[n] 1 - 5 个碳原子的疏水性结构单元占50 - 95 mol %，6 - 10 个碳原子的疏水性结构单元占20 - 99 mol %，11 - 18 个碳原子的疏水性结构单元占10 - 40 mol %，两性离子结构单元占20 mol %，如果含有其它单元，其它单元选自式(5) - (11)的单元。

对构成本发明聚天冬氨酸衍生物的重复单元的排列模式没有特别的限制。共聚物可以是无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物或接枝共聚物。共聚物可以是线性的、大环的、分枝的、星形的或三维网络结构的。“聚天冬氨酸”可包括由氨基酸的肽缩合而得到的聚合物。

如果本发明的聚天冬氨酸衍生物的令人满意的效果能充分体现出来，对聚天冬氨酸的平均分子量并无特别限制。然而当用以胶体渗透色谱法（以下称为GPC）如氯仿溶剂系统测得的重均分子量表示时，本发明聚天冬氨酸衍生物的重均分子量一般为5,000-50,000,000，优选7,000-40,000，更优选8,000-35,000,000，最优选10,000-20,000,000。选择重均分子量等于或大于特定值（一般为50,000，优选7,000，更优选8,000，最优选10,000）的聚天冬氨酸衍生物，则聚天冬氨酸衍生物能产生更好的效果，如可以改善最终得到的头发处理用组合物的头发定型能力、可以改善最终得到的润湿剂组合物的手感及保湿能力，可以改善最终得到的清洗用组合物的分散能力及调理作用。

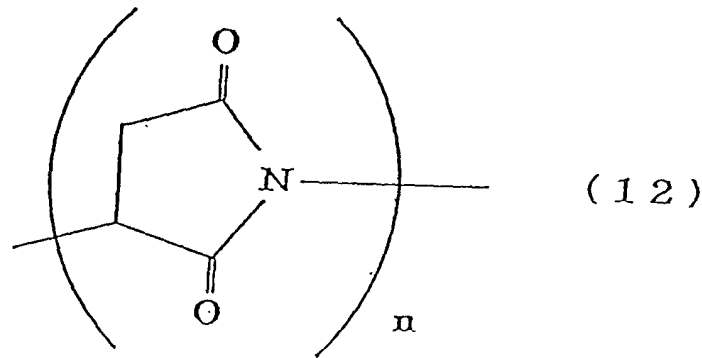
另外选择重均分子量等于或小于特定值（一般为5,000,000，优选4,000,000，更优选3,500,000，最优选2,000,000）的聚天冬氨酸衍生物，则聚天冬氨酸衍生物能产生更好的效果，如可在溶剂的溶解性及在控制溶液粘度的降低上有所改善。

本发明的聚天冬氨酸衍生物的所有重复单元的平均数目优选10-5,000。重复单元的平均数目依原料聚琥珀酰亚胺而定。

[聚合物（聚天冬氨酸衍生物）的制备方法]

对制备前述聚天冬氨酸衍生物的方法没有特别的限定，采用本发明的方法可很容易地并令人满意地制备前述的聚天冬氨酸衍生物，例如，一种在有碱性催化剂存在或无碱性催化剂存在的条件下，聚琥珀酰亚胺与胺反应，并通过与卤代有机酸反应使形成的产物两性化的方法；或者是在有碱催化剂存在或无碱性催化剂存在的条件下，聚琥珀酰亚胺与具有两性离子的胺反应的方法。下面将对本发明的方法作更为详尽的介绍。

本发明方法中作为制备聚天冬氨酸衍生物原料的聚琥珀酰亚胺如式(12)所示



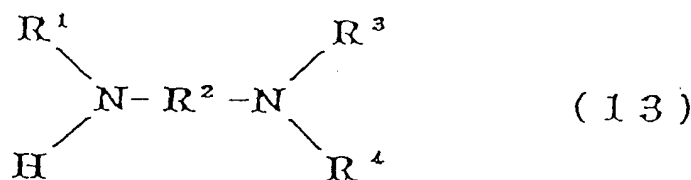
此聚琥珀酰亚胺衍生物可用各种已知的方法制备。如J.Amer. Chem. Soc., 80, 3361(1958) 中介绍的天冬氨酸在200℃下加热2-3小时缩合制备聚天冬氨酸的方法；日本特许公告20638/73中公开的以85%的磷酸作催化剂，通过旋转蒸发器在薄层上进行反应制备大分子量聚琥珀酰亚胺的方法。此外，US 5,057,597公开了一种制备聚琥珀酰亚胺的工业方法，其中聚琥珀酰亚胺在流化床中通过加热进一步缩合。当需要更大分子量的聚琥珀酰亚胺时，上述方法可用缩合剂如二环己基碳化二亚胺作进一步处理。

若能真正体现出本发明的方法令人满意的效果，则对聚琥珀酰亚胺的分子量并无特别的限定。聚琥珀酰亚胺的重复单元的平均数目(n)优选10-5,000。就分子量而论，以GPC测得的重均分子量一般为5,000-500,000，优选7,000-400,000，更优选9,000-300,000，最优选10,000-200,000。选择重均分子量等于或大于特定值(一般为5,000，优选7,000，更优选9,000，最优选10,000)的聚琥珀酰亚胺，则能造成最终得到的聚天冬氨酸衍生物分子量的增加，并因此可在前面所述的各个方面产生更好的效果。另一方面，通过选择重均分子量等于或小于特定值(一般为500,000，优选400,000，更优选300,000，最优选200,000)的聚琥珀酰亚胺，则聚琥珀酰亚胺能产生更好的效果，如可改善反应溶剂的溶解性及降低反应粘度。

本发明方法中所用的有机溶剂可以是能溶解聚琥珀酰亚胺、胺或其盐中的至少一种的任何有机溶剂。但为了加速反应，优选能溶解聚琥珀酰亚胺和胺或其盐的有机溶剂。有机溶剂的实例包括对质子有惰性的有机溶剂，如N，N-二甲基甲酰胺(DMF)，N，N-二甲基乙酰胺(DMAC)，N，N-二甲基咪唑啉酮(DMI)，N-甲基吡咯烷酮(NMP)，N-咪唑烷、二甲基亚砜(DMSO)和环丁砜；和基本上由这些溶剂组成并还含有其它溶剂的混合溶剂。其中优选基本含DMF和DMSO的溶剂。

所用原料(如聚琥珀酰亚胺和胺及其盐)和反应溶剂优选无水的。如通过干燥脱水。由于所用的原料都是收湿的，因此它们通常含有几个百分量的水分。如果有大量的水存在，反应过程中会有副反应发生，这样便得不到具有令人满意的结构的聚天冬氨酸衍生物。每投料100重量份聚琥珀酰亚胺，反应体系中原料和溶剂中的水含量优选低于18重量份，更优选低于10重量份，进一步更优选低于5重量份，最优选低于1重量份。

在本发明的一个方法中，式(12)的聚琥珀酰胺与至少一个选自式(13)所示胺的化合物(以下称为“二胺”)及其盐进行反应。



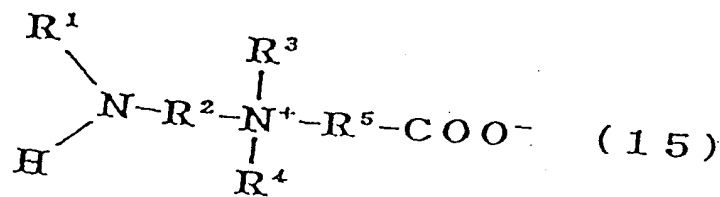
其中 R^1 是氢原子或1-6个碳原子的低级烷基； R^2 是1-24个碳原子的饱和或不饱和烷基， R^3 和 R^4 分别是氢原子，或1-24个碳原子的饱和或不饱和烷基， R^3 与 R^4 可键合在一起形成含有氮原子的六元环。

式(13)中 R^1 的实例同前述式(1)和(2)中 R^1 的实例，此外式(13)中的 R^1 更优选氢原子、甲基、乙基、丙基，最优选氢原子。式(13)中的 R^2 的实例同前述式(1)和(2)中 R^2 的实例。式(13)中

$R^3 R^4$ 的实例同前述式 (1) 和 (2) 中 R^3 和 R^4 的实例 (和六元环), 此外式 (13) 中 $R^3 R^4$ 的优选实例包括氢原子。

二胺的实例包括 N, N-二甲基-1, 2-乙二胺, N, N-双(2-羟乙基)乙二胺, N, N-二乙基-1, 2-乙二胺, N, N-二丙基-1, 2-乙二胺, N, N-二异丙基-1, 2-乙二胺, N, N-叔丁基乙二胺, N-乙基-N- β -羟乙基乙二胺, N, N-二异丁基-1, 2-乙二胺, N, N-二丁基-1, 2-乙二胺, N-乙基-N-正丁基乙二胺, 2-(甲基-N-丁氨基)乙胺, N₂, N₂-二甲基-1, 2-丙二胺, N₂, N₂-二乙基-1, 2-丙二胺, N₁, N₁-二-正丙基-1, 2-丙二胺, N₁, N₁-二甲基-1, 2-丙二胺, N, N-二甲基-1, 3-丙二胺, N, N-二乙基-1, 3-丙二胺, N, N-二丁基-1, 3-丙二胺, N, N, 2, 2-四甲基-1, 3-丙二胺, 二羟乙基氨基丙胺, 1-氨基-3-二乙基氨基-2-丙醇, 2-氨基-2-甲基-3-己醇, N, N-二甲基-1, 4-丁二胺, N, N-二乙基-1, 4-丁二胺, N, N-二异丙基-1, 4-丁二胺, N₁, N₁-二乙基-1, 4-戊二胺, N, N-二甲基-1, 5-戊二胺, N, N-二乙基-1, 5-戊二胺, N, N-二异丙基-1, 5-戊二胺, N, N-二异丁基-1, 5-戊二胺, N, N-二丁基-1, 6-己二胺, N, N-二甲基-1, 6-己二胺, N, N-二甲基-1, 7-庚二胺, N, N-二乙基-1, 7-庚二胺, N₁, N₉-二甲基-10-羟基十八碳烯二胺, N₁, N₉-二乙基-10-羟基十八碳烯二胺, N₁, N₉-二乙醇-10-羟基十八碳烯二胺和 N, N-二乙基-2-丁烯-1, 4-二胺。此外, 它们还包括具有氧杂亚烷基基团的胺 (如二甲氨基乙氧基丙胺) 及其盐, 和具有氮杂亚烷基基团的胺 (如 3-氨基-3'-二甲氨基-N-甲基二丙胺和 N-(二甲氨基乙基)乙二胺) 及其盐。

在本发明的其它方法中, 聚琥珀酰亚胺与至少一个选自具有式 (15) 的两性离子胺的化合物 (以下称为两性胺) 及其盐进行反应。



其中 R^1 是氢原子或是1-6个碳原子的低级烷基， R^2 和 R^5 分别是1-2-4个碳原子的饱和或不饱和烷基， R^3 和 R^4 分别氢原子，或为1-2-4个碳原子的饱和或不饱和烷基， R^3 与 R^4 可键合在一起形成一个含氮原子的六元环。

式(15)中 R^1 的实例同前述式(1)和(2)中 R^1 的实例，此外，式(15)中的 R^1 同式(13)中的 R^1 ，更优选氢原子、甲基、乙基和丙基，最优选氢原子。式(15)中的 R^2 和 R^5 同前述式(1)和(2)中 R^2 和 R^5 的实例。式(15)中 R^3 和 R^4 的实例同前述式(1)和(2)中 R^3 和 R^4 的实例，此外，式(13)中 R^3 和 R^4 的优选实例包括氢原子。

只要令人满意的反应速度能真正得以保障，对二胺和两性胺的类型并无特别的限定。它们可以是游离胺形式，也可以是其无机酸盐形式，如氯化物或硫酸盐。但从反应速度的角度考虑，它们优选游离胺形式。

二胺和/或两性胺的用量是根据所需的聚天冬氨酸衍生物中两性离子的比例而定的，为聚琥珀亚胺的酰亚胺环的摩尔数的0.1-1.0倍。特别是随着胺或其盐与聚琥珀酰亚胺的比率的增加，最终得到的聚天冬氨酸衍生物中的两性离子的摩尔比例也会增高。此外，随着反应所用的二胺和/或两性离子变得更大，它们与聚琥珀酰亚胺的反应就趋于缓慢。因此当大的二胺和/或大的两性胺要进行反应时，它们的用量高于所需的两性离子比例便能加速反应。但是如果反应的二胺和/或两性胺的量相对于聚琥珀酰亚胺的酰亚胺环的量过大的话，反应体系的碱性会变得太高，以致于聚琥珀酰亚胺的主链会断裂。因此，一般来说，用于反应的二胺或两性胺的量优选是聚琥珀酰亚胺的酰亚胺环的摩尔数的0.01-1.0倍，更优选0.07-2倍。

如果能真正保持反应的进度，则对反应中聚琥珀酰亚胺和二胺和/或两性

胺的浓度没有特别限定。反应体系的浓度是以聚琥珀酰亚胺的浓度为基准确定的。聚琥珀酰亚胺的浓度一般为1 - 50 wt %，尽管原料聚琥珀酰亚胺的浓度在1 - 50 wt %对参加反应的二胺和/或两性胺是最佳的，但其浓度优选5 - 30 wt %。

本发明的方法中，聚琥珀酰亚胺与二胺和/或两性胺的反应不需任何催化剂。但如果需要也可使用碱性催化剂。碱性催化剂包括脂肪族叔胺，如三甲胺，三乙胺，三丙胺，三丁胺，二异丙基乙基胺 (DIEA)，三乙醇胺和三乙二胺 (DABCO)；脂环族叔胺，如N-甲基吗啉；芳族叔胺，如二甲基苯胺和二乙基苯胺；和四甲基胍。这些碱性催化剂可以单独使用也可配合使用，只要能够真正加速反应，对碱性催化剂的用量并无特别限定。碱性催化剂的用量一般是二胺和/或两性胺摩尔数的0 - 2倍。当二胺和/或两性胺是无机酸盐时，再添加适量的碱以中和无机酸。

反应温度根据所用的二胺和/或两性胺而确定。一般来说，随着二胺和/或两性胺变大，冰降低造成它们在溶液中的溶解性变差。因此用大的二胺和/或两性胺的反应可通过提高反应温度来加快反应速度。但是过高的反应温度并不理想，因为过高温度下聚琥珀酰亚胺会与反应体系中存在的杂质发生副反应，二胺和/或两性胺会发生实质的变化。过低的温度同样不理想，因为反应进度会变慢。一般来说，反应温度优选0 - 150 °C，更优选0 - 100 °C，最优选20 - 80 °C。

本发明的方法中原料聚琥珀酰亚胺与式(13)的二胺反应，象侧基一样悬空的胺基转化成季铵基团化形成两性产物。特别是所得到的产物与式(14)的卤代脂肪酸盐(以下称为“脂肪酸盐”)进一步进行反应。



其中L是氢原子，R⁵是1 - 24个碳原子的饱和或不饱和烃基，M是氢原子，碱金属原子或碱土金属原子。

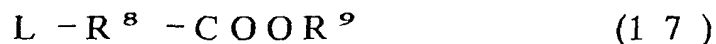
R⁵优选1 - 18个碳原子的饱和或不饱和烃基，式(14)中R⁵的实例同前述式(1)和(2)中R⁵的实例。

脂肪酸盐的实例包括一氯代乙酸钾、一氯代乙酸钠、一溴代乙酸钾、一溴

代乙酸钠、一氟代乙酸钾、一碘代乙酸钾、一氧代丙酸钾、一氧代丙酸钠、一溴代丙酸钾、一溴代丙酸钠、一氟代丙酸钾、一氟代丙酸钠、一碘代丙酸钾、一碘代丙酸钠。其中优选一氟代乙酸钠、一氟代丙酸钾、一氟代丙酸钠等。

前面列举的脂肪酸盐可以直接使用。也可以用中和前述氟代乙酸所得的产品，例如可用选自氨、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺，一丙醇胺，二丙醇胺，三丙醇胺，氨基甲基丙醇，氨基乙基丙醇，氨基丙二醇，苄胺、吗啉、月桂胺和戊环烷胺 (cycloalkyl amine) 的一种或多种化合物进行中和。考虑到用于两性化的卤代脂肪酸盐的溶解性以及为便于除去所生成的盐，脂肪酸盐优选钾盐，更优选一氟代乙酸钾。

此外，优选以至少一种式 (17) 所示的卤代酯进行反应制备终产品阳离子化，然后通过水解使产品两性化。阳离子化的方法将在后面介绍。



其中 R^8 和 R^9 分别是1 - 2 4 个碳原子的饱和或不饱和烃基。

式 (17) 卤代酯 (卤代脂肪酯) 的实例包括一氟代乙酸甲酯、一氟代乙酸乙酯、一氟代乙酸丙酯、一氟代乙酸十二烷基酯、一氧代乙酸十八烷基酯、一氟代乙酸十八烷烯基酯，一溴代乙酸甲酯、一溴代乙酸乙酯、一氟代乙酸甲酯、一氟代乙酸乙酯、一碘代乙酸甲酯、一碘代乙酸乙酯、一氧代丙酸甲酯、一氧代丙酸乙酯，一氟代丙酸甲酯，一氟代丙酸乙酯，一碘代丙酸甲酯，一碘代丙酸乙酯。其中优选一氟代乙酸甲酯，一氟代乙酸乙酯，一氟代丙酸甲酯和一氟代丙酸乙酯，更优选一氧代乙酸甲酯和一氟代乙酸乙酯。

用于两性化过程的溶剂可以为如下溶剂，该溶剂至少溶于聚琥珀酰亚胺与二胺反应的产物 (以下称为二胺开环产物) 和前面所述的脂肪酸盐中的一种。但在反应的聚合过程中，优选利用既能溶于二胺开环产品也能溶于脂肪酸盐的溶剂。溶剂的实例包括蒸馏水；对质子有惰性的有机溶剂，如DMF，DMA C，DMI，DMS O和环丁砜；有机醇溶剂，如甲醇，乙醇，正丙醇和异丙醇；和卤代有机溶剂，如氟甲烷，二氟甲烷，三氟甲烷，四氟甲烷，和邻氟苯。这些溶剂可以单独使用或者配合使用。其中优选甲醇、乙醇、氟仿和甲醇/氟仿溶剂混合物，因为它们易于溶于二胺开环产品和脂肪酸盐。

如果能溶在溶剂中和/或显著加速反应, 则对用于两性化过程的脂肪酸盐的用量没有特别的限定, 可以根据令人满意的聚天冬氨酸衍生物中两性离子的摩尔量和/或用于合成二胺开环产物的二胺的摩尔量确定脂肪酸盐的用量。在两性过程中没有必要地大量使用脂肪酸盐会造成除去生成的盐的困难, 因此脂肪酸盐的用量是用于合成二胺衍生物的二胺的摩尔数的0.1 - 10 倍, 优选0.1 - 2 倍。

至少作为用于两性化反应的反应体系的浓度, 二胺开环产物浓度一般为1 - 50 %wt, 优选5 - 30 %wt。

在两性化反应中, 反应温度适于根据所用的溶剂来确定, 在0 - 150 °C 之间。但如果反应温度过高, 二胺开环产物会与反应体系中存在的杂质发生副反应和/或产生性质变化, 因此一般来说, 反应温度优选0 - 100 °C, 更优选20 - 80 °C。

完成反应之后, 对将聚天冬氨酸衍生物从反应混合物中分离出去的方法没有特别的限定, 只要能以所希望的纯属基本将反应产物分离出来。通常, 使用各种公知且常用分离技术中的任何一种, 例如浓缩、重结晶以及再沉淀。一个示范性的方法是在反应完成之后, 将过量的溶剂(如甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮或己烷)在适当的温度下添加到溶解有反应产物的反应混合物中, 并且通过离心、过滤或吸滤分离所得到的反应产物的沉淀物, 利用不能溶解沉淀的溶剂将其彻底洗涤、然后干燥。另一个示范性的方法是在反应完成之后, 将溶解有反应产物的反应混合物在适宜的温度下添加到过量的前述溶剂中, 并且按照上面描述的方式分离所得到的反应产物的沉淀、洗涤并且干燥。

以过量使用的溶剂优选包括那些用它能很容易地将过量或未反应胺除去的溶剂。其特定的例子包括丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇、乙酸乙酯、己烷、乙醚、四氢呋喃、氯仿、甲苯以及这些溶剂的混合溶剂。在这些溶剂中, 优选丙酮、甲醇、乙醇、己烷、氯仿及丙酮/己烷混合溶剂。

为了达到分离的目的, 可以在聚琥珀酰亚胺和二胺及/或两性胺反应之后分离反应产物, 并且当使用的是二胺时, 最终得到的产物要和脂肪酸盐反应, 使其两性化。或者, 可以在聚琥珀酰亚胺和二胺及/或两性胺反应之后, 按以上描述的方式将反应产物分离一次。而且, 当使用的是二胺时, 该反应产物和脂肪酸盐反应, 使其两性化, 并以上述的方式再分离所得到的产物。但是, 反

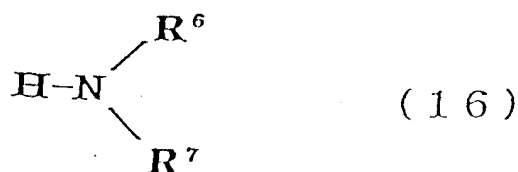
应系统中残留有聚琥珀酰亚胺和未反应的二胺，虽然很微量，但在两性化过程形成了盐。鉴于这个事实，考虑到所得聚天冬氨酸衍生物的纯度，通常优选在聚琥珀酰亚胺和二胺反应之后（当使用的是二胺时）将反应产物分离一次。将该反应产物两性化、并且再分离所得到的产物。

当在本发明的方法中选择合适的两性化溶剂，在进行过两性反应的反应混合物中，所得的无机盐副产物（即卤化钠或卤化钾）作为沉淀（不总是沉积下来）分离出来，接着将其除去。对除去该无机盐副产物的方法不作特别的限定，只要求无机盐副产物能被大体上除去，达到所要求的纯度。通常，可以使用各种用于固-液分离的公知除去技术中的任何一种，例如离心和过滤。一个示范性的方法是在反应完成之后，在适宜的温度下通过离心、滗析、过滤或吸滤将沉淀的无机盐副产物除去。

在无机盐副产物照这种方式除去之后，反应混合物还可能含有少量的（约0.1 - 1 %重量）无机盐副产物。这时，将过滤后的反应混合物用离子交换树脂通过分批或流动的方法进行处理（举例），这样可以完全除去无机盐副产物。这样的话，其中的灰份含量可以降至0.1 %重量或更低。

在用以上描述的方式去除无机盐副产物或进行离子交换树脂处理之后，所得到的聚天冬氨酸衍生物的溶液优选调整至10至60 %重量的浓度，并且能够以溶于溶剂的状态直接应用于各种用途。或者，反应混合物经去除无机盐副产物或用离子交换树脂处理过之后，可以除掉溶剂以回收固体形式的聚天冬氨酸衍生物。此后，该产物可以根据各种用途而通过溶剂等等的稀释来使用。

在本发明的方法中，优选使用至少一种选自以下组的化合物，这组化合物由式(16)的胺及其可用于反应的盐（此后称“疏水胺”）组成：



其中R⁶和R⁷分别各自是氢原子,或者1至24个碳原子的饱和或未饱和和烃基,并且R⁶和R⁷可以结合在一起,形成含有氮原子的六元环。

疏水胺具有更卓越的效果,能够在高温及高湿度条件下达到提高固定头发的能力。优选在式(3)和(4)中的R⁶和R⁷分别各自是4至18个碳原子的饱和或未饱和烃基。

式(16)中R⁶和R⁷的特定例子和上述式(3)和(4)中R⁶和R⁷的例子(以及六元环)是一样的。

特定的疏水胺的例子包括:烷基胺,如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十二烷胺、十四烷胺、十六烷胺、十八烷胺、十八碳烯胺,以及二十烷基癸胺;羟在烷基胺,例如羟甲基胺、2-氨基乙醇、羟基丙胺、羟基丁胺、2,2-氨基乙氧基乙醇、3-(2-乙基己基氧)丙胺、N-氨基乙基乙醇胺、羟基戊胺、羟基己烷、羟基辛胺、羟基癸胺、羟基十二烷胺、羟基十四烷胺、羟基十六烷胺、羟基十八烷胺和羟基二十烷胺;链烯基胺,例如羟基链烯基胺、己烯基胺、辛烯基胺、癸烯基胺、十二碳烯基胺、十四碳烯基胺、十六碳烯基胺、十八碳烯基胺以及二十碳烯基胺;以及环烷基胺,例如环丁基胺、环戊胺、环己胺、环庚胺、环己基甲基胺、环己基乙基胺和环己基丁基胺。此外,疏水胺还包括吡烷基胺、吡链烯基胺;硫代烷基胺、硫代链烯基胺;噁烷基胺和噁链烯基胺;氨基烷基酸,例如氨基己酸和11-氨基十一烷酸。再进一步说,疏水胺还包括生物胺,例如胱胺、半胱胺、亚精胺、精胺、降肾上腺素;氨基酸,例如重氮丝氨酸、甘氨酸、天冬酰胺、4-氨基丁酸、β-丙氨酸、精氨酸、鸟氨酸、谷氨酰胺、肌酸、肌氨酸、胱氨酸、胞嘧啶、牛磺酸、羟基赖氨酸、赖氨酸和ratimine,以及它们的氨基酸酯。

在这些物质中,优选甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、辛胺、十二烷胺、十四烷胺、十六烷胺、十八烷胺、十八碳烯胺、2-氨基乙醇、羟基丙胺、羟基丁胺、2,2-氨基乙氧基乙醇、3-(2-乙基己基氧)丙胺、N-氨基乙基乙醇胺、羟基己胺、羟基辛胺、羟基十二烷胺、环丁基胺、环戊基胺、环己胺和环庚胺;生物胺,例如胱胺和半胱胺;以及氨基酸,例如甘氨酸、天冬酰胺、4-氨基丁酸、β-丙氨酸、精氨酸、鸟氨酸、谷氨酰胺、胱氨酸、胞嘧啶、牛磺酸、羟基赖氨酸和赖氨酸,以及它们的氨基酸酯。

此外, 更加优选丙胺、丁胺、己胺、辛胺、十二烷胺、十八烷胺、十八碳烯胺、2-氨基乙醇、羟基丙胺、羟基丁胺、2, 2-氨基乙氧基乙醇, 3-(2-乙基己基氧)丙胺和N-氨基乙基乙醇胺; 生物胺, 如胱胺和半胱胺; 还有氨基酸, 例如甘氨酸、天冬酰胺、4-氨基丁酸、 β -丙氨酸、精氨酸、鸟氨酸、谷氨酰胺、胱氨酸、牛磺酸、羟基赖氨酸和赖氨酸, 以及它们的氨基酸酯。

疏水胺既可以是游离的形式, 也可以是无机酸盐的形式, 如盐酸盐或硫酸盐的形式。但是从反应速度的观点来看, 通常优选疏水胺是游离形式的。

疏水胺的使用量可以根据疏水胺在所需聚天冬氨酸衍生物中所占的比例作适当的确定, 以便使其量位于聚琥珀酰亚胺的酰亚胺环的摩尔数量的0.1至10倍范围。更具体地说, 当疏水胺对聚琥珀酰亚胺的比率增加时, 疏水胺在得到的天冬氨酸衍生物中的摩尔比例就会变大。此外, 当庞大的疏水胺用来参与反应时, 它和聚琥珀酰亚胺之间的反应就会趋向于减慢。因此, 当庞大的疏水胺反应时, 通过使用比所需疏水胺摩尔比例数量还大的疏水胺或其盐可以加速反应。然而, 如果疏水胺反应的数量相对于聚琥珀酰亚胺的酰亚胺环来说过大时, 反应系统的碱性就会变得很大以致使聚琥珀酰亚胺的主链可能会断裂。因此, 一般说来, 用于反应的疏水胺使用量优选在0.1至5倍于起始聚琥珀酰亚胺的酰亚胺环的摩尔数这一范围, 特别优选0.1至2倍的范围。

至于聚琥珀酰亚胺和疏水胺反应的反应系统的浓度, 碱性催化剂的类型和用量, 以及反应的温度, 前文为二胺和/或两性胺给出的说明也同样很好地适用于此时的情况。

聚琥珀酰亚胺和疏水胺的反应, 以及聚琥珀酰亚胺和二胺的反应, 二者既可以按任何所需的顺序进行, 也可以同时进行。但是, 当把反应速率作为考虑因素的时候, 随着二胺和疏水胺在空间上变得很大时(即, 它们中碳原子数目的增加或者它们含有仲胺而不含有伯胺), 反应就变得慢下来。一般说来, 优选将二胺和疏水胺进行比较, 并且优先反应碳原子较多或者在空间上较大的那种胺, 因为这样可以提高和聚琥珀酰亚胺的反应速度。

在聚琥珀酰亚胺和二胺反应之后, 可以使用式(17)的卤化烷基或卤代酯(此后称“酯”)利用胺的四价来阳离子化。在聚琥珀酰亚胺和二胺反应之前, 可以通过酯将二胺阳离子化, 然后再用它与聚琥珀酰亚胺进行反应。

对酯而言，上面列举的脂肪酸酯可以拿来直接使用。或者，还可以使用，例如脂肪酸在有诸如硫酸、盐酸、亚硫酸氯和三氟乙酸盐的催化剂的条件下通过酯化而获得的产物。对于反应，可以使用除式(17)中卤化烷基以外的其它卤化烷基。

该阳离子化反应中所使用的溶剂可以是那种大体上能够溶解聚琥珀酰亚胺和二胺反应产物(二胺环打开的产物)以及前述的酯中的至少一种的溶剂。但是，如果考虑反应进程的话，优选使用大体上能够既溶解二胺环打开产物又溶解脂肪酸酯的溶剂。特定的溶剂实例包括蒸馏水；非质子传递有机溶剂如DMF、DMAC、DMI、DMSO以及四氢噻吩砜；醇有机溶剂，如甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇；还有卤代有机溶剂如氯代甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷及邻二氯苯。这些溶剂可以单独使用也可以结合使用。这些溶剂中，优选如甲醇、乙醇、氯仿和甲醇/氯仿混合溶剂，这是因为它们可以相当容易地溶解二胺环打开产物和脂肪酸盐。

用于阳离子化反应的卤代酯和卤化烷基，其使用量通常为约0.1至1.0倍于用于合成衍生物的二胺的摩尔数量，优选0.1至2倍摩尔数。就阳离子化反应中的反应系统的浓度而言，二胺环打开产物的浓度通常位于1至50%重量范围，且优选5至30%重量。

在阳离子化反应中，反应温度选择在0至150℃范围之内，并且可以根据所用溶剂作适当的决定。但是，如果反应温度过分地高，二胺环打开产物就会和存在于反应系统中的不纯物质发生副反应并且/或者性质上发生改变。因此，一般说来，优选反应温度在约0至100℃范围，且更优选20至80℃。

在本发明的方法中，当所使用的二胺、两性胺和疏水胺(此后称作“胺”)的总量对于每摩尔聚琥珀酰亚胺的酰亚胺环来说小于1 mol时，通常会有未反应的酰亚胺环存留在聚天冬氨酸衍生物中。这时，可以在聚琥珀酰亚胺和胺反应之前，之后或反应进行当中，借助于另一种具有活性氢的物质(此后称为“活性氢物质”)打开一些聚琥珀酰亚胺的酰亚胺环。活性氢物质可以是任何一种能够打开酰亚胺环的化合物，其特定的例子包括氨、胺和水。这些活性氢物质可以单独使用也可以结合使用。胺的特定例子包括有机碱，如乙醇胺、三乙胺、三乙醇胺N-甲基吗啉、二丁胺和二异丙基乙胺。如果聚琥珀酰亚胺的酰亚胺环是借助水打开的，则还可以利用碱的水溶液通过碱解打开它们。对碱

解反应所用的碱性化合物没有作特别的限定，只要求存在于聚琥珀酰亚胺分子中的酰亚胺环能够被打开到所需要的程度，同时聚琥珀酰亚胺的分子量没有明显地减少。所使用的碱的特定例子包括碱金属氢氧化物，如氢氧化钠和氢氧化钾；以及金属碳酸盐，如碳酸钠和碳酸钾。这些碱可以单独使用也可以结合使用，且最好以水溶液的形式加入。所用活性氢物质的量可以根据所需环打开的程度以及存在于聚琥珀酰亚胺中酰亚胺环的摩尔数量作适当的确定。

对用来打开未反应酰亚胺环所用的溶剂不作特别的限定，只要求它能够大体上溶解具有未反应酰亚胺环的聚天冬氨酸衍生物和活性氢物质中的至少一种。考虑到反应进程，则通常优选使用能够将二者都溶解的溶剂。其特定的例子包括蒸馏水；非质子传递有机溶剂，如DMI、DMSO和四氢噻吩砜；醇有机溶剂，如甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇；卤代有机溶剂，如氯代甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷和邻二氯苯；以及其它有机溶剂，如丙酮和己烷。这些溶剂可以单独使用也可以结合使用。在这些溶剂中，优选蒸馏水、丙酮、己烷、氯仿、DMI、DMSO、四氢噻吩砜及其混合物，因为它们可以很容易地将聚天冬氨酸衍生物和活性氢物质二者都溶解掉。

对活性氢物质的浓度不作特别的限定，只要求聚琥珀酰亚胺的酰亚胺环能够被打开到所需求的程度而不明显地减少起始聚琥珀酰亚胺的分子量。当打开聚琥珀酰亚胺的酰亚胺环时，活性氢物质的浓度过分地低会引起酰亚胺环的环打开效率降低，而活性氢物质浓度过分地高会导致由于聚琥珀酰亚胺的主链和/或侧链的断裂、或者是聚琥珀酰亚胺和胺的反应产物的主链和/或侧链的断裂，而造成分子量的降低。一般说来，使用的浓度基于溶剂优选0.01至5当量，特别优选0.1至3当量。

用活性氢物质打开环的反应，其反应温度可以根据所使用的活性氢物质作适当的确定。但是，过分高的温度会导致由于聚琥珀酰亚胺的主链和/或侧链或者聚琥珀酰亚胺和胺反应产物的主链和/或侧链的断裂而引起分子量的降低，或者会诱发和存在于反应系统中的不纯物质起副反应，或者也会（诱发活性氢）和聚琥珀酰亚胺和胺的反应产物之间的副反应。所以，优选使用的反应温度为0至80℃。

[聚天冬氨酸衍生物的应用]

本发明的聚天冬氨酸衍生物可以适用于头发处理的组合物和化妆品组合物。这些组合物的特征在于它们被期望能够表现出卓越的美饰头发的特点（更具体地说，在高湿度状态下卓越的固定保持能力）、良好的活体生物配伍性、以及在使用过程中的低致变性，其特征还在于它们使用完毕或丢弃后很容易分解。此外，它们有卓越的保护头发的效果，例如，它们表现出卓越的保湿性能，给与头发天然润滑，而且补充由于洗发或其它而使头发失去的多肽链。

制备含有这种聚天冬氨酸衍生物的头发生理组合物和化妆品组合物，可以通过将衍生物和其它所需配料混合，并且根据任何公知技术搅拌得到的混合物。当本发明的聚天冬氨酸衍生物是以溶液形式获得的时，它可以原样用于制备这些组合物，也可以除去溶剂之后再拿来制备，还可以在分离出聚天冬氨酸衍生物之后。当原样使用溶液时，溶剂中最好含有乙醇或者是含乙醇溶剂的混合溶剂。这些聚天冬氨酸衍生物可以单独使用，也可以结合两种或两种以上使用。

头发处理组合物理解为所谓的头发化妆品和美发剂，其特定的例子包括乳液、摩丝、发胶、头发喷洒剂、增发剂、发膏、发油、头发分叉涂膜剂、刷光辅剂、泡沫处理剂、吹发定型剂、定型发泡剂、定型剂、定型胶、定型液、润发脂、粘性润发脂、香波、去头屑香波、润丝/护发素、护发剂、临时染发剂、半持久染色剂、持久染发剂、漂发剂、持久烫发剂和增发剂。化妆品的特定实例包括乳液、乳胶、膏脂、清洁膏、敷面粉、口红、花露水、洗液、湿润素、指甲水、脚甲水、保湿剂、润发膏、摩丝、剃须膏、髻后液、除臭剂和除味剂。

这里所用的术语“化妆品”、“头发化妆品”、“美发剂”、“美发喷洒剂”和“美发树脂”，它们包含的类型和物品在“Textbook for the 26th Course in Cosmetic Technology for Incoming Employees”（由东京化妆品工业株式会社及东京化妆品工程株式会社联合举办并由日本化妆品工业株式会社主办，1984年7月；Asahi Seimei Hall）的34和35页中“Table-Types of Cosmetics and Range of Efficacy”有所说明，该书的64页“Classification of Hair Cosmetics”还描述了化妆品和准药物。由于清楚地说明了引证的参考和引证的范围，其中所有给出的物品看作是形成本申请说明书公开的一部分，根据本申请说明书所公开的内容，本领域技术人员将能够直接和仅参考所给引证的范围而获得这些物品。

在头发处理组合物和化妆品组合物中，除聚天冬氨酸衍生物外，对其它配

料不作特别限定(例如包括添加剂、乳化剂和配合材料),只要求能够产生所需要的效果。其特定的例子包括用于头发处理剂的醇、中和剂、pH调节剂、香料、稳定剂、表面活性剂、乳化剂、着色剂、颜料、UV-屏蔽陶瓷颗粒、增稠剂、补充剂、湿润剂、杀菌剂、抑菌剂、保存剂、防腐剂、高聚合硅氧烷化合物、阴离子、阳离子、非离子和两性聚合物。它们添加的量可以作适当的选择,使这些成分的含量不会产生人们不希望的效果。

现在将结合特定优选的用途对本发明作如下更具体的描述,这些特定的用途包括类凝胶美发组合物、保湿组合物、清洁用组合物、美发喷雾组合物、美发树脂组合物以及染发组合物。

类凝胶美发组合物含有根据本发明的聚天冬氨酸衍生物,优选含有聚天冬氨酸衍生物、形成凝胶的基料,以及基本上由水和/或低级醇组成的溶剂。

在常规类凝胶美发组合物中,一种如乙烯基吡咯烷酮聚合物和乙烯基吡咯烷酮/乙烯基乙酸酯共聚物的非离子树脂用作了树脂成分。但是这些类凝胶美发组合物在头发上形成硬层。并因此趋向于产生剥落。另一方面,胶层在高温和高湿度环境下会变得很软,以致于头发固定的发型势必会很乱。相反含有本发明聚天冬氨酸衍生物类凝胶美发组合物却具有卓越的特性。即它能表现出显著的美发效果、赋予装饰过的头发良好的光泽、具有良好的生物降解能力、对活体有高安全性、给与头发天然柔度和良好光泽,以及保持发型恰当的固定形态。

在这些类凝胶美发组合物中,任何各种公知的凝胶形成基料都可以使用。其特定的例子包括交联羧基乙烯基聚合物和纤维素衍生物。特别优选交联羧基乙烯基聚合物。交联羧基乙烯基聚合物可以通过以下方法制备,例如在多官能化合物如二丙烯酸乙二醇酯、二乙烯基苯、聚烯丙基化合物或聚环氧化物的存在下,交联聚合基本上由未饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸或马来酸组成的单体。这种类型的交联羧基乙烯基聚合物有市售,例如商品名称为Carfopol(B. F. Goodrich Co. 生产)、HIVISWAKO(Wako Pure Chemical Industries Ltd. 产品)以及Lebra Gel(Guardian Chemical Co. 产品)。这些交联羧基乙烯基聚合物可以单独使用,也可以两种或两种以上结合使用。当将交联羧基乙烯基聚合物作为凝胶形成基料使用时,最好是以已经被合适的碱部分或完全中和了的盐的形式使用。

用于类凝胶美发组合物中的溶剂包括基本上由水和/或低级醇组成的溶剂,并且可以含有相对少量的亲水溶剂,如1,2-亚乙基二醇、乙基溶纤剂、二噁烷或乙酸甲酯。低级醇的特定例子包括甲醇、乙醇和异丙醇。特别优选水、水/乙醇混合溶剂和水/异丙醇混合溶剂。

聚天冬氨酸衍生物在类凝胶美发组合物中占的比例基于组合物总量优选约0.1至20%重量的范围,特别优选约0.2至10%重量。选择这个比例,使其等于或大于特定值(优选0.1%重量且更优选0.2%重量),则得到的类凝胶美发组合物可在如达到优秀美发效果方面产生更卓越的作用。另一方面,选择这个比例至等于或小于特定值(优选20%重量且更优选10%重量),可防止得到的类凝胶美发组合物发硬和剥落。基于组合物的总量、凝胶形成基料的比例优选0.1至10%重量范围,更优选0.2至5%重量。溶剂的比例优选70至99.8%重量范围。

除了以上描述的三种成分外,类凝胶美发组合物还可以含有各种所需要的添加剂。其特定的例子包括用于柔软、润滑、光泽等等目的使用的添加剂,例如羊毛脂、羊毛脂衍生物、甘油、甘油衍生物、肉豆蔻酸异丙基酯、油醇、邻苯二甲酸二丁基酯、硅氧烷衍生物、聚乙二醇、聚乙二醇衍生物和汽酞醇。另外,它们还可以含有公知的添加剂,如表面活性剂、香料、着色剂、防腐剂和颜料。此外,各种其它的聚合物也可以添加进去,但含量不能破坏类凝胶美发组合物的效果。

通常类凝胶美发组合物可以如下制备:首先将凝胶形成基料溶解于溶剂中,引起其胶凝,然后将聚天冬氨酸衍生物或者以本来的形式或者以在溶剂中的形式添加进去。此外,它们还可以这样制备:将凝胶形成基料和聚天冬氨酸衍生物在溶剂中溶解,然后将得到的溶液进行胶凝并调整pH。胶凝作用可以根据公知技术来完成。例如,当使用交联羧基乙烯基聚合物作为凝胶形成基料时,胶凝作用和pH调节过程可以通过碱部分或完成中和羧基的方法来完成。所使用的碱的特定例子包括链烷醇胺,例如2-氨基-2-甲基-1-丙醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、三乙醇胺和二异丙醇胺;碱金属氢氧化物,例如氢氧化钠和氢氧化钾;碱性氨基酸,如精氨酸和赖氨酸;以及氨。其中优选2-氨基-2-甲基-1-丙醇、二异丙醇胺,氢氧化钠等等。

含有本发明聚天冬氨酸衍生物的保湿组合物中最好包含聚天冬氨酸衍生物,

以及各种用于化妆品的常见成分，其含量不致于破坏本发明的效果。

用于化妆品的常规水溶性湿润剂中包括多元醇、如甘油和聚乙二醇；小分子化合物，如乳酸钠和吡咯烷酮羧酸钠；酸性粘多糖如透明质酸和硫酸软骨素；胶原蛋白；以及鹿角胶。但是，多元醇的问题在于所得到的产品往往会表现得很粘并且给出令人不满意的感觉。另外，小分子化合物具有保湿效果差的缺陷。还有酸性粘多糖价格很贵。而含有本发明的聚天冬氨酸衍生物的保湿组合物不存在这些问题。具体地说，它们几乎不刺激皮肤和头发。具有优异的保湿效果、赋予皮肤和头发湿润，并且由于其甚至在高湿度环境下粘性也很小的特点而给予人愉快的感觉。此外，这些保湿组合物还具有抗静电能力，因此防止灰尘等粘附在使用过化妆品的皮肤上。而且，当头发上使用了这些组合物时，它们能保持头发整齐而松散。由此可见，这些保湿组合物特别适于如化妆品和外用制品的用途。

可以加有这些保湿组合物的产品包括洗面用品，如洗面奶、泡沫洗面剂、香皂和清洁霜；花露水，如普通洗剂、髻后水、洗手液、晒斑剂和防晒液；膏和乳状洗液，如按摩膏、湿润膏、剃须膏、手霜及防晒盐；基本化妆品、如润发膏；头发用化妆品、如香波、冲洗液、头发泡沫剂、头发喷雾剂、定型液、发液、染发剂和增发剂；涂饰化妆品，如敷面粉、粉底、口红和眼影；以及体用香波。当这些保湿组合物掺加到外部用制品中时，对外用制品的类型不作特别的限定。其特定的例子包括含有止痛药、消毒剂、防汗剂、脱毛剂、抗菌素、维生素和激素的外用制品。

本发明聚天冬氨酸衍生物在保湿组合物中占的比例基于组合物的总量优选0.01至30%重量范围，特别优选0.1至10%重量。此外，其它湿润剂可以结合本发明的聚天冬氨酸衍生物来使用。

这些保湿组合物还可以含有用于化妆品等中的其它常见配料，其含量应不致于破坏本发明的效果。其特定的例子包括表面活性剂，如硫酸烷基醚、聚氧乙烯硫酸烷基醚、 α -烯属磺酸盐、单烷基铵盐、脂肪酸脱水山梨糖醇酯、脂肪酸链醇酰胺和烷基二甲基氨基乙酸甜菜碱；浸油物质，例如高级醇、脂肪酸、硅氧烷衍生物、蓖麻油、椰子油、角鲨烷和蜂蜡；起泡剂，如脂肪酸皂、阳离子聚合物，如阳离子化纤维素衍生物和阳离子化瓜耳胶树胶；增稠剂，例如羧基乙烯基聚合物和聚乙烯基吡咯烷酮；水溶性聚合物，如甲基纤维素、聚

乙烯基醇和聚乙二醇；去头屑剂，如吡啶硫酮锌和硫黄；虹彩剂，如高级脂肪酸乙二醇酯和金属皂；紫外线吸收剂，如对氨基苯甲酸和苯酮衍生物；螯合剂，如EDTA和柠檬酸；杀菌剂，如对羟基苯甲酸酯；防腐剂，如parabens；pH调节剂，如柠檬酸和三乙醇胺；增塑剂；颜料如滑石、高岭土、硅石粉、硫酸钡和钛白；以及其它添加剂，例如抗氧化剂、生理活性物质、植物提取物、香料和着色剂。

可以通过以下方法制备保湿组合物：将本发明的聚天冬氨酸衍生物和其它所需成分混合，并根据任何公知技术搅拌所得的混合物。对保湿组合物的形式不作特别的限定，它们可以是液体状、膏状、固体状、粉状或其它。

含有本发明聚天冬氨酸衍生物的清洁用组合物中最好包含聚天冬氨酸衍生物，表面活性剂和不溶水性添加剂。通常，清洁用组合物含有如去头屑剂、虹彩剂和颜料等不溶水性添加剂。在常规的清洁用组合物中掺入了聚合物，如聚丙烯酸钠、聚环氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮和阳离子化纤维素醚，为的是使这些添加剂稳定分散。然而，即使使用了这些聚合物，常规清洁用组合物还存在着分散稳定性不足、不溶水性成分可能经历第二次附聚、且表面活性剂的选择性有限等问题。相反，含有本发明聚天冬氨酸衍生物的清洁用组合物就不牵涉这类问题。特别是，构成清洁用组合物主要成分的阴离子表面活性等，其引起的刺激感出人意料地有或多或少的减小，使皮肤和头发受到较温和的作用。此外，它们对前面所说的不溶水性添加剂显现出卓越的分散能力，并且给出了令人满意的感觉和良好的调节效果。

清洁用组合物特定的例子包括香波、冲洗液、洗发用品、皮肤清洁剂（如体用香波、洗面泡沫、洗手皂和香皂）、厨房清洁剂和家用清洁剂。

本发明聚天冬氨酸衍生物在清洁用组合物中占的比例基于组合物的总量优选0.01至20%重量范围，更优选0.1至10%重量。

最好是这些清洁用组合物中含有阴离子表面活性剂作为主要的表面活性剂。对所使用阴离子表面活性剂的类型不作特别限定。其特定的例子包括烷基醚硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、聚氧乙烯脂肪酸单乙醇酰胺硫酸盐、烷基苯磺酸盐、 α -烯属磺酸盐、木素磺酸盐、烷基硫代琥珀酸盐、脂肪酸酰胺硫代琥珀酸盐、高级脂肪酸盐、聚氧乙烯烷基醚乙酸酯、N-酰基谷氨酸盐、N-酰基天冬氨酸盐、N-酰基肌氨酸盐、N-酰基- β -丙氨酸盐和单烷基磷酸

盐。这些阴离子表面活性剂可以单独使用、也可以结合使用。碱性组分的特定例子包括碱金属，如钠和钾；碱土金属，如镁；无机胺，如氨；有机胺，如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺；以及碱性氨基酸，如赖氨酸和精氨酸。

清洁用组合物中还可以含有其含量不致于破坏本发明效果的其它配料。这些配料特定的例子包括阳离子表面活性剂，例如二甲基聚硅氧烷和单烷基铵盐；非离子表面活性剂，例如脂肪酸链烷醇酰胺、聚氧乙烯硬化蓖麻油、烷基聚苷和蔗糖脂肪酸酯；两性表面活性剂，例如N-烷基硫代甜菜碱、烷基氨基乙酸甜菜碱，酰胺丙基甜菜碱和咪唑啉甜菜碱；阳离子聚合物，如阳离子化纤维素衍生物、阳离子化瓜耳胶树脂、二烯丙基季铵/酰胺共聚物、四元聚乙烯基吡咯烷酮衍生物和以异丁烯基为基础的两性/阳离子聚合物；起泡剂，例如高级脂肪酸和高级醇；湿润剂，例如甘油、1,2-亚乙基二醇、丙二醇、和山梨醇；乳化剂；如单硬脂酸甘油酯、单棕榈酸脱水山梨糖醇酯和聚氧乙烯鲸蜡醚；浸油物质；例如硅油、酰氧烷衍生物、角鲨烷、橄榄油、蓖麻油和聚乙二醇脂肪酸酯、虹彩剂，如苯乙烯聚合物和二甘醇二硬脂酸酯；去头屑剂如吡咯硫酮锌；杀菌剂，对羟基苯甲酸酯；防腐剂；抗氧化物；增稠剂；紫外线吸收剂，如苯酮衍生物；pH调节剂如柠檬酸；颜料；及香料。

可以通过如下方法制备清洁用组合物：将本发明的聚天冬氨酸衍生物和其它所需配料混合，并且根据任何公知技术搅拌所得的混合物。对清洁用组合物的形式不作特别的限定，它们可以是液状、膏状、摩丝、凝胶状、固体状、粉状或其它。

含有本发明聚天冬氨酸衍生物的美发喷雾组合物优选包含聚天冬氨酸衍生物、溶剂和推进剂。近几年由于环境保护问题，以烃（例如丙烷或丁烷）代替卤化烃作为气溶胶喷雾推进剂使用的正在不断地增加。但在这些喷雾剂中，烃的存在会引起聚合物在聚合物溶液（用醇或其它作为溶剂）中溶解性的减小，以致于溶液可能会变得不均匀以及/或者聚合物会析出。在这种情况下，喷雾形成了不均匀的层并且/或者引起阀口的阻塞。相反，含有本发明聚天冬氨酸衍生物的美发喷雾组合物不会存在到这类问题并且因此适用于新型的美发气溶胶喷雾剂。

在这些美发喷雾组合物中使用溶剂的作用是稀释聚天冬氨酸衍生物或其溶液。为了这个目的，最好是使用基本上由水和/或低级醇组成的溶剂。具体地

说, 优选低级醇和它们的混合物。该溶剂可以含有相对少量的亲水性溶剂, 例如1, 2 - 亚乙基二醇、乙基溶纤剂、二恶烷或乙酸甲酯。低级醇的特定例子包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、1 - 甲氧基丙醇以及它们的混合物, 并且它们中可以含有水。特别优选乙醇、乙醇/异丙醇混合溶剂、水、水/乙醇混合溶剂和水/异丙醇混合溶剂。

用于这些美发喷雾组合物中作为推进剂的特定例子包括丙烷、正丁烷、异丁烷、2 - 二甲基丙烷、异戊烷和二甲醚。此外, 烃、氯化烃、碳氟化合物、氟利昂、水、氮、LPG、LNG、低沸点有机液体、二氧化碳、惰性气体等等也是适用的。其中, 优选丙烷、正丁烷、异丁烷、2, 2 - 二甲基丙烷、异戊烷、二甲醚及其混合物的液化气体。这些推进剂可以和氯化烃(如二氟二氯甲烷和氟代三氯甲烷)、氯化烃(如二氯甲烷)、氮、二氧化碳等等结合使用。特别优选的推进剂是液化石油气(包括丙烷、正丁烷和异丁烷)和二甲醚的混合物。

碳氟化合物的特定例子有CFC系列氟利昂, 如CFC - 11、CFC - 12、CFC - 113和CFC - 114。但是, 这些常用的含氟氟烃(CFC系列)对臭氧层有破坏作用, 它们的使用由此受到控制。因而, 最好是适当使用新型推进剂和喷雾技术, 以符合规则和环境保护的规范。替代前述碳氟氟化合物(CFC系列)的物质, 其特定的例子包括氢氟氟烃(HCFC系列)和氢氟烃(HFC系列)。更具体点些, 它们包括HCFC - 141b、HCFC - 142b、HCFC - 141b/142b、HFC - 134a、HFC - 143a、HCFC - 22、HFC - 32、CFC - 1113、HFC - 32、HFC - 125、HCFC - 124、HFC - 125/HFC - 124、HFC - 125、HFC - 152a、HCFC - 123和HFC - 4310。

在这些美发喷雾组合物中, 本发明聚天冬氨酸衍生物的使用量基于组合物的总量优选0.1至20%重量, 更优选0.5至15%重量。选择其用量至等于或大于某特定值(优选0.1%重量且更优选0.5%重量), 所得到的美发喷雾组合物可以产生较卓越的效果, 例如达到改进固定发型的能力。另一方面, 选择其用量至等于或小于某特定值(优选20%重量且更优选15%重量), 所得到的美发喷雾组合物可以产生较卓越的效果防止发硬和剥落。溶剂的使用

量基于组合物的总量优选10至99.8%重量。更优选10至89.5%重量且最优选20至85%重量。选择该用量至等于或大于某特定值(优选10%重量且最优选20%重量),所得到的美发喷雾组合物可以产生较卓越的效果,例如可以防止如发硬等不愉快感觉。另一方面,选择该用量至等于或小于某特定值(优选99.8%重量,更优选89.5%重量且最优选85%重量),所得到的美发喷雾组合物可以在例如喷雾干燥速度方面得以改进产生较卓越的效果。推进剂的使用量基于组合物的总量优选10至75%重量,更优选15至65%重量。选择其用量至等于或大于某特定值(优选10%重量且更优选15%重量),所得到的美发喷雾组合物可以产生较卓越的效果,例如可以形成较细的喷雾并且可以改进喷雾的干燥速度。另一方面,选择其用量至等于或小于某特定值(优选75%重量且更优选65%重量),所得到的美发喷雾组合物可以产生较卓越的效果,如由于干燥速度的适度减小达到改进喷于头发上的喷雾的均匀性。

如果必要的话,美发喷雾组合物中还可以含有各种用于头发化妆品的公知的添加剂和辅助剂,只要它们的含量不致至破坏本发明的效果。其特定的例子包括酯(如肉豆蔻酸异丙酯和邻苯二甲酸酯)、多元醇(如甘油、甘油衍生物和聚乙二醇)、硅氧烷化合物,油(如石蜡和角鲨烷),羊毛脂、羊毛脂衍生物,肉豆蔻酸异丙酯、油醇,邻苯二甲酸二丁酯,汽酞醇,阳离子、阴离子、两性非离子表面活性剂、阳离子,阴离子和非离子美发树脂,水溶性聚合物及其衍生物,螯合剂,抗氧化剂;着色剂(如染料、涂料和颜料)、UV吸收剂、防腐剂 and 香料。其它除此以外的各种聚合物也可以添加进去,只要其含量不会破坏美发喷雾组合物的作用效果。

只要美发喷雾组合物不引起阀口的堵塞,它还可以制备成溶液形式、均质分散体形式或非均匀分散体形式。将上述三种成分根据公知技术填充到喷雾容器中便可获得这些美发喷雾组合物。例如,将聚天冬氨酸衍生物或其盐用溶剂稀释、放入容器中,再在压力下充进推进剂,这样便可以将其拿来作喷雾使用。

含有本发明聚天冬氨酸衍生物的美发树脂组合物中优选包含聚天冬氨酸衍生物和溶剂。如果尝试将传统公知的两性含离子树脂和阴离子树脂以无气体型美发喷雾形式(即无推进剂的类型)使用的话,则喷射出的滴的大小很粗糙,以致很难在头发上均匀使用它们。因而这类美发喷雾剂势必会固定发型的能力

不足、发生剥落、给出不自然的感觉并会引起阀口的阻塞。相反，含有本发明聚天冬氨酸衍生物的美发树脂组合物不牵涉这类问题，并表现出卓越的美发性能。

用于美发喷雾组合物的溶剂中最好含有水和/或亲水性溶剂。这里所用的术语“亲水性溶剂”是指任何具有不低于10g/100g水(25℃)溶解度的有机溶剂。亲水性溶剂的特定例子包括脂肪一元醇至脂肪四元醇的溶剂，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1-甲氧基丙醇、1,2-亚乙基二醇和二甘醇。此外，它们还包括甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、二噁烷、乙酸甲酯和二甲基甲酰胺。这些亲水性溶剂可以单独使用，也可以结合使用，并且可以和水混合。其中，乙醇、正丙醇、异丙醇、水/乙醇混合溶剂、水/异丙醇混合溶液等优选使用。

聚天冬氨酸衍生物在美发树脂组合物中占的比例基于组合物的总量优选约0.1至20%重量范围，更优选0.5至15%重量。选择该比例至等于或大于特定值(优选0.1%重量且更优选0.5%重量)，所得到的美发树脂组合物会产生较卓越的效果，例如可以达到卓越的美饰头发的作用。另一方面，选择该比例至等于或小于特定值(优选20%重量且更优选15%重量)，所得到的美发树脂组合物会产生较卓越的效果，如可以防止发硬和剥落。

为了制备无气体型美发喷雾形式的美发树脂组合物，通常的办法是掺加各种添加剂等等。这时，可以根据需要添加各种公知的头发化妆品用的添加剂和辅助剂，其含量要不破坏本发明的效果。其特定的例子包括酯(如肉豆蔻酸异丙酯和邻苯二甲酸酯)、多元醇(如甘油、甘油衍生物和聚乙二醇)、硅氧烷化合物、油(如石蜡和角鲨烷)、羊毛脂、羊毛脂衍生物、肉豆蔻酸异丙酯、油醇、邻苯二甲酸二丁酯、泛酰醇、阳离子、阴离子、两性或非离子表面活性剂、阳离子、阴离子和非离子美发树脂、水溶性聚合物及其衍生物、螯合剂、抗氧化剂、着色剂(如染料、涂料和颜料)、UV吸收剂、防腐剂、香料和增发剂。此外，还可以添加其它各种聚合物，只要其含量不破坏本发明美发树脂组合物的作用效果。

只要它们不会引起阀口的阻塞、美发树脂组合物还可以另外制备成溶液、均质分散体或非均质分散体的形式。

含有本发明聚天冬氨酸衍生物的染发组合物中优选包含聚天冬氨酸衍生物、

颜料和基本上由水和/或低级醇组成的溶剂。传统的染色组合物中使用颜料作为着色剂、树脂作为粘着剂，而树脂中常包括用链烷醇胺中和过的阴离子丙烯酸树脂、两性含离子树脂或其它。然而，这些用于染发的树脂对活体没有足够的安全性并且在自然环境的条件下很难分解。此外，使用非离子树脂如乙烯基吡咯烷酮聚合物或乙烯基吡咯烷酮/乙烯基乙酸酯共聚物的美发组合物会在头发上形成硬层并因此会发生剥落。另一方面，层会在高温及高湿度条件下变得非常软，以致于固定的发型会很乱。相反，含有本发明聚天冬氨酸衍生物的染色组合物不牵涉这类问题并且如人所期望的那样表现出卓越的美发性能、给染过的头发良好的光泽，并且对活体具有高安全性并具有良好的生物降解能力。此外，由于聚天冬氨酸衍生物对颜料有效地分散作用，颜料不会沉淀而能以稳定分散的状态保留较长的时间。而且它还可以赋予染过的头发某种程度的美饰特征。

任何各种公知的颜料都可以用于染发组合物。其特定的例子包括无机颜料，如碳黑、滑石、高岭土、云母和钛白；以及有机颜料，如Red No. 202、Red No. 204、Red No. 205、Red No. 206、Red No. 219、Red No. 228、Yellow No. 205、Red No. 404、Orange No. 401、Yellow No. 401和Blue No. 404。这些颜料可以单独使用，也可以两种或两种以上结合使用。如果需要的话，可以添加酸性染料，如Red No. 3、Red No. 104、Red No. 105、Yellow No. 4、Yellow No. 5、Green No. 3、Blue No. 1、Blue No. 2、Red No. 201、Red No. 225、Orange No. 207、Yellow No. 202、Green No. 205、Blue No. 203、Red No. 502、Orange No. 402和Black No. 401。

在染发组合物中使用的溶剂最好含有基本上由水和/或低级醇组成的溶剂。该溶剂中可以含有相对少量的亲水性溶剂，例如1,2-亚乙基二醇、乙基溶纤剂、二恶烷或乙酸甲酯。低级醇的特定例子包括甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇。特别优选水、水/乙醇混合溶剂及水/异丙醇混合溶剂。

聚天冬氨酸衍生物在染发组合物中所占的比例基于组合物的总量优选约0.

1 至20 %重量范围, 更优选约0.2 至10 %重量。选择该比例至等于或大于特定值 (优选0.1 %重量且更优选0.2 %重量), 所得到的染发组合物会产生较卓越的效果, 例如可以达到优异的美发作用。另一方面, 选择该比例至等于或小于特定值 (优选20 %重量且更优选10 %重量), 所得到的染发组合物会产生较卓越的效果, 例如能防止发硬和剥落。颜料占的比例可以根据所需染色组合物的染发效果作适宜的决定。一般说来, 这个比例基于组合物的总量优选0.1 至10 %重量范围, 更优选0.5 至5 %重量。选择该比例至等于或大于特定值 (优选0.1 %重量且更优选0.5 %重量), 所得到的染发组合物会产生较卓越的效果, 例如可以达到优异的染发作用。另一方面, 选择该比例至等于或小于特定值 (优选10 %重量且更优选5 %重量), 所得到的染发组合物会产生较卓越的效果, 例如染过的头发很光泽且能摸起来很光滑。

除了以上所说的成分, 染发组合物还可以含有各种所需添加剂。其特定的例子包括用于柔软、润滑、上光等目的的添加剂, 例如羊毛脂、羊毛脂衍生物、甘油、甘油衍生物、肉豆蔻酸异丙酯、油醇、邻苯二甲酸二丁酯、硅氧烷衍生物、聚乙二醇、聚乙二醇衍生物和泛酰醇。另外, 它们还可以含有如表面活性剂、香料、着色剂、防腐剂 and 胶凝剂等公知的添加剂。除此之外, 各种其它的聚合物也可以添加进去, 只要不破坏染发组合物的作用。

可以通过将聚天冬氨酸衍生物和颜料溶解或分散于溶剂的方法制备这些染发组合物。在这些染发组合物中, 本发明的聚天冬氨酸衍生物能够有效地将颜料稳定的分散在组合物中。因此, 染发组合物中的颜料能够以稳定的状态存留很长的时间。

本发明的目的物可以通过参考以下的实施例和对比实施例有更具体的解释。但是, 以下给出的实施例和对比实施例以及上述的各种实施方案都只是为了帮助理解本发明的发明目的物而不能认为是限制本发明的技术范围。

[测定方法]

以下给出实施例和对比实施例所运用的测定方法。

(1) 聚琥珀酰亚胺重均分子量的测定

使用聚苯乙烯作为标准物, 在下述条件下通过GPC法 (二甲基甲酰胺系统中的气相分配色谱法) 测定初始聚琥珀酰亚胺的重均分子量 (此后称Mw)。

仪器:	J a s c o C o r p . 8 8 0 - P U
检测器:	S h o d e x R I D - 3 0 0
柱:	S h o d e x K D - 8 0 4 + K D - 8 0 M
溶剂:	0 . 0 1 M L i B r / D M F
浓度:	0 . 5 % 重量
注射量:	2 0 μ l
流量:	1 . 0 m l / m i n

(2) 聚天冬氨酸衍生物重均分子量的测定

在下述条件下通过气相分配色谱法 (GPC 法) 测定聚天冬氨酸衍生物的 M_w 。在水系统的 GPC 法中使用聚环氧乙烷作为标准物, 而在氯仿系统的 GPC 法中使用聚苯乙烯作为标准物。

(水系统的 GPC 法)

仪器:	J a s c o C o r p . 8 8 0 - P U
检测器:	J a s c o C o r p . 8 3 0 - R I
柱:	S h o d e x O H p a k B - 8 0 4
溶剂:	0 . 1 M K C l / 甲醇水溶液 (8 : 2) 混合 溶剂
浓度:	0 . 5 % 重量
注射量:	2 0 μ l
流量:	0 . 4 m l / m i n

(氯仿系统的 GPC 法)

仪器和检测器:	S h o d e x G P C S y s t e m - 1 1
柱:	S h o d e x K - 8 0 5 L
溶剂:	氯仿
浓度:	0 . 5 % 重量
注射量:	2 0 μ l

流量: 1.0 ml /min

(3) 核磁共振光谱 (NMR 光谱)

将聚天冬氨酸衍生物的样品溶于氘化二甲亚砜 (d_6 -DMSO)、或氘化氯仿 ($CDCl_3$)、氘化甲醇 (CD_3OD) 或氘化氯仿、氘化甲醇混合物, 或重水中, 然后通地核磁共振光谱测定仪 (型号FX-90和EX-400, Jeol Ltd. 制造) 分别测定它的 1H -NMR光谱 (90 MHz), 1H -NMR光谱 (400 MHz) 和 ^{13}C -NMR光谱 (400 MHz)。

(4) IR 分析

用常规方式作IR分析 (红外分光光谱分析)。

(5) 溶解度

将聚合物放入乙醇溶剂或乙醇/水混合溶剂 (使用三种类型的乙醇/水混合溶剂, 7/3、5/5和3/7), 在10%浓度下评价其溶解度:

在乙醇中:

○溶解

△加热后溶解

×不溶

在乙醇/水中

○溶解 (至少溶于一种类型的混合溶剂)

△加热后溶解 (加热后至少溶于一种类型的混合溶剂)

×不溶

(6) 卷发保持试验

将2g 2.5cm长的头发束用0.25wt%的十二烷基硫酸钠水溶液洗涤并且干燥。在3wt%聚合物水溶液 (水/乙醇混合物或乙醇) 中浸湿。然后在于指间强挤压发束五次, 赶走任何多余的聚合物溶液, 缠绕在直径为1.4cm的杆上, 用橡皮带固定在原处, 并在50°C下干燥2小时。轻轻地从杆上取下干了的发束并且悬挂在恒温恒湿箱中保持30°C和90%的相对湿

度。5 小时后，测定卷发的长度并根据下列等式计算卷发保持度 (%)。

$$\text{卷发保持度 (\%)} = [(L - L_n) / (L - L_0)] \times 100$$

其中L 是发束的原始长度 (c m)，L₀ 是卷发在时间0 时的长度 (c m)，且L_n 是过了n 小时后卷发的长度 (c m)。

(7) 剥落

用与评定卷收保持度时的相同方式使发束卷曲。梳理发束，如下评价树脂剥落量：

- 树脂几乎不剥落
- △ 剥落少量的树脂
- × 剥落许多树脂或头发感觉非常粘

(8) 手感

用与评定卷发保持度时的相同方式使发束卷曲。用手触摸卷发束，如下评定手感：

- 发束柔软并且触摸起来很舒服
- △ 发束多少有点发硬或发粘
- × 发束非常硬或非常粘

(9) 光泽

用与评卷发保持度时的相同方式使发束卷曲。观察卷发束，如下评定其光泽：

- 发束有良好的光泽
- △ 发束有一些光泽
- × 发束无光泽

(10) 整齐度

- 发束有很好的次序
- △ 发束颇有次序
- × 发束无序

(1.1) 整体评价

基于溶解度、卷发保持试验、剥落、手感、光泽和整齐度，如下作整体评价：

- × 差 (在两个或两个以上的×号)
- △ 中 (有一个或一个以上的×号)
- 良 (没有×号而有三个或三个以上△号)
- 优 (没有×号，而有一个或两个△号)，且卷发保持度为40%或40%以上)
- ◎ 最优 (全○，且卷发保持应为70%或70%以上)。

如果没有特别说明，这里所公开的聚合物使用量指的是重复结构单元的摩尔数。(当遇到共聚物时，是指基于数均分子量的重复单元摩尔数)。

[1] 有关聚天冬氨酸衍生物的实施例

[实施例1]

(1) 反应

使用装有搅拌器、加热器、温度计和氮气管的可拆分烧瓶作为反应装置，并且在反应过程中反应系统要充分搅拌。作为起始原料使用的聚琥珀酰亚胺(通过DMF系统的GPC法测定的M_w为81,000)事先在减压情况下加热至60℃彻底干燥。在室温下将19.4g(0.2mol)聚琥珀酰亚胺(此后称作PSI)溶于60g DMF，并一滴滴加入9.3g(0.05mol)正十二烷基胺。用作反应溶剂的DMF事先用分子筛干燥并吹入干燥氮气，且在反应过程中保持反应系统的含水量在800ppm或更少。

添加完毕，保持反应装置内部温度在60℃下进行4小时的反应。在和正十二烷基胺反应完成之后，冷却反应装置，当内部温度达40℃或40℃以下时，一滴滴加入18.4g(0.18mol)的N,N-二甲基-1,3-丙

烷-二胺并且继续在室温下反应另外4小时。反应完成后，反应混合物进入分离过程。

(2) 分离

将上述反应混合物注入800 ml 搅拌过的丙酮/己烷(5:2)混合溶剂中，该溶剂对所要得的聚天冬氨酸衍生物是不良溶剂，这样可以把衍生物沉淀下来。用抽吸法过滤该衍生物的悬浊液，使衍生物作为滤饼分离出来。接下来，将该滤饼分散到前述不良溶剂中并且搅拌所得悬浊液，然后抽滤。多次重复该过程使衍生物得到充分洗涤。然后，用60℃热空气蒸汽干燥滤饼，分离聚天冬氨酸衍生物。得到41.8 g (95%) 衍生物。聚天冬氨酸衍生物进入下一步两性化反应过程。

(3) 两性化反应

所使用的反应装置为装了搅拌器、加热器、温度计和氮气管的可拆分烧瓶。将33.0 g (0.15 mol 平均重复结构单元) 上述分离的聚天冬氨酸衍生物在室温下溶于150 ml 乙醇并且装到反应装置中。然后，将相当于上述分离出的聚天冬氨酸衍生物0.9倍摩尔数量(0.135 mol)的一氯乙酸钾加入烧瓶中。加完后，所得混合物在氮蒸汽下回流反应另外14小时。反应完毕，浓缩反应混合物至约70 ml 并抽滤分离沉淀。分离出来的沉淀进入下一步分离过程。

(4) 两性化反应后的分离

将上述反应混合物注入700 ml 搅拌过的丙酮/己烷(5:2)混合溶剂中，该溶剂对所要得的具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物来说是不良溶剂，这样将衍生物沉淀下来。抽滤该衍生物悬浊液，使衍生物作为滤饼分离出来。接下来，将滤饼分散到前述不良溶剂中并搅拌所得的悬浊液，且抽滤之。多次重复该过程使衍生物充分得到洗涤。然后，通过60℃热空气蒸汽干燥滤饼，分离具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物。得到34.3 g (97.0%) 的衍生物。具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物进入下一步测定过程。

(5) 重均分子量的测定

通过水系统的GPC法测定经上述两性化反应后的产物。其平均分子量 (M_w) 为33,400。

[实施例2]

(1) 反应

反应装置为装有搅拌器、加热器、温度计和氮气管的可拆分烧瓶，并且在反应过程中反应系统要充分搅拌。事先将起始PSI（通过DMF系统的GPC法测定的 M_w 为81,000）减压加热至60℃进行彻底的干燥。室温下将19.4 g (0.2 mol) PSI溶于60 g DMF，且一滴滴加入18.5 g (0.1 mol) 正十二烷基胺。用作溶剂的DMF事先通过分子筛并吹入干氮气干燥，并且在反应过程中保持反应系统的含水量为800 ppm或更少。

添加完毕，保持反应装置内部温度为60℃进行4小时的反应。在和正十二烷基胺反应完成后，冷却反应装置。当内部温度达40℃或40℃以下时，一滴滴加入12.3 g (0.12 mol) N,N-二甲基-1,3-丙烷二胺，并继续于40℃反应另外4小时。反应完成后，反应混合物进入下一步分离过程。

(2) 分离

将上述反应混合物注入800 ml 搅拌过的丙酮/己烷 (5:2) 混合溶剂中，该溶剂对所要得的聚天冬氨酸衍生物来说是不良溶剂，这样将衍生物沉淀下来。抽滤该衍生物悬浊液，使衍生物作为滤饼分离出来。接下来，将滤饼分散到前述不良溶剂中并搅拌所得的悬浊液，且抽滤之。多次重复该过程使衍生物充分得到洗涤。然后，通过60℃热空气蒸汽干燥滤饼，分离聚天冬氨酸衍生物。得到46.7 g (97%) 的衍生物。聚天冬氨酸衍生物进入下一步两性化反应过程。

(3) 两性化反应

反应装置为装有搅拌器、加热器、温度计和氮气管的可拆分烧瓶。室温下

将36.1 g (0.15 mol 平均重复结构单元) 上述分离的聚天冬氨酸衍生物溶于150 ml 乙醇/氯仿 (5 : 3) 并且装入反应装置中。然后, 将等于0.6 倍上述分离聚天冬氨酸衍生物摩尔数量 (0.09 mol) 的一氯乙酸钾加入到烧瓶中。添加完后, 所得混合物在氮蒸汽下回流反应另外14 小时。反应完毕, 将反应混合物浓缩至约70 ml 并且抽滤分离沉淀。分离出来的沉淀进入下一步分离过程。

(4) 两性化反应后的分离

将上述反应物注入800 ml 搅拌过的丙酮/己烷 (5 : 1) 混合溶剂中, 该溶剂对所得的具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物来说是不良溶剂, 这样将衍生物沉淀下来。抽滤该衍生物悬浊液, 使衍生物作为滤饼分离出来。接下来, 将滤饼分散到前述不良溶剂中并搅拌所得的悬浊液, 且抽滤之。多次重复该过程使衍生物充分得到洗涤。然后, 通过60 °C热空气蒸汽干燥滤饼, 分离具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物。得到40.6 g (95.0 %) 的衍生物。具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物进入下一步测定过程。

(5) 重均分子量的测定

通过水系统及氯仿系统的GPC法测定经上述两性化反应后的产物。其平均分子量 (Mw) 为119,400 (水系统) 和1,642,000 (氯仿系统)。

[实施例3]

(1) 反应

反应装置为装有搅拌器、加热器、温度计和氮气管的可拆分烧瓶并且在反应过程中反应系统要充分搅拌。事先将起始PSI (通过DMF系统的GPC法测定的Mw为156,000) 减压加热至60 °C进行彻底的干燥。室温下将19.4 g (0.2 mol) PSI溶于60 g DMF, 一滴滴加入18.5 g (0.1 mol) 正十二烷基胺。用作溶剂的DMF事先通过分子筛并吹入干氮气干燥, 并且在反应过程中保持反应系统的含水量为800 ppm或更少。

添加完毕, 保持反应装置内部温度为60 °C进行4 小时的反应。在和正十二烷基胺反应完成后, 冷却反应装置。当内部温度达40 °C或40 °C以下时, 一滴滴加入12.3 g (0.12 mol) N, N - 二甲基 - 1, 3 - 丙烷二胺, 并继续于40 °C反应另外4 小时。反应完成后, 反应混合物进入下一步分离过程。

(2) 分离

将上述反应混合物注入800 ml 搅拌过的丙酮/ 己烷 (5 : 2) 混合溶剂中, 该溶剂对所要得的聚天冬氨酸衍生物来说是不良溶剂, 这样将衍生物沉淀下来。抽滤该衍生物悬浊液, 使衍生物作为滤饼分离出来。接下来, 将滤饼分散到前述不良溶剂中并搅拌所得的悬浊液, 且抽滤之。多次重复该过程使衍生物充分得到洗涤。然后, 通过60 °C热空气蒸汽干燥滤饼, 分离聚天冬氨酸衍生物。得到47.2 g (98 %) 的衍生物。聚天冬氨酸衍生物进入下一步两性化反应过程。

(3) 两性化反应

反应装置为装有搅拌器、加热器、温度计和氮气管的可拆分烧瓶。室温下将36.1 g (0.15 mol 平均重复结构单元) 上述分离的聚天冬氨酸衍生物溶于150 ml 乙醇/氯仿 (6 : 4) 并且装入反应装置中。然后, 将等于0.6 倍上述分离的聚天冬氨酸衍生物摩尔数量 (0.09 mol) 的一氯乙酸钾加入烧瓶中。添中完后, 所得混合物在氮蒸汽下回流反应另外14 小时。反应完毕, 将反应混合物浓缩至约70 ml 并且抽滤分离沉淀。分离出来的沉淀进入下一步分离过程。

(4) 两性化反应后的分离

将上述反应混合物注入700 ml 搅拌过的丙酮/ 己烷 (5 : 2) 混合溶剂中, 该溶剂对所要得的具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物来说是不良溶剂, 这样将衍生物沉淀下来。抽滤该衍生物悬浊液, 使衍生物作为滤饼分离出来。接下来, 将滤饼分散到前述不良溶剂中并搅拌所得的悬浊液, 且抽滤之。多次重复该过程使衍生物充分得到洗涤。然后, 通过60 °C热空气蒸汽干燥滤饼,

分离具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物。得到40.1 g (99.0%) 的衍生物。具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物进入下一步测定过程。

(5) 重均分子量的测定

通过氯仿系统的GPC法测定经上述两性化反应后的产物。其平均分子量(Mw)为53,600。

记录实施例1至3所制备得到的聚天冬氨酸衍生物(此后指正十二烷基胺的两性衍生物)的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱,检测以下峰($\text{CDCl}_3 / \text{CD}_3\text{OD} = 1/1$)。

- 0.9 ppm (CH_3^- , 正十二烷基胺)
- 1.2 - 1.4 ppm ($\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_9 -$, 正十二烷基胺)
- 1.5 ppm ($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}$, 正十二烷基胺)
- 2.0 ppm ($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^+ -$, 两性离子)
- 2.6 - 3.0 ppm ($-\text{CH}_2 -$, 开环PSI)
- 3.1 - 3.4 ppm ($-\text{N}^+ - (\text{CH}_3)_2^-$, 两性离子; $-\text{CONH} - \text{CH}_2 -$, 两性离子; $-\text{CONH} - \text{CH}_2 -$, 正十二烷基胺)
- 3.6 ppm ($-\text{N}^+ - \text{CH}_2 \text{COO}^-$, 两性离子)
- 3.8 ppm ($\text{CH}_2 - \text{N}^+ -$, 两性离子)
- 4.5 ppm ($-\text{CH}^-$, 开环PSI)

由于没有检测到PSI的次甲基质子的峰(位于5.1 ppm)特征,则假定所得正十二烷基胺两性衍生物中不存在未反应的PSI重复单元。此外,由于没有检测到二甲基氨基丙胺的[$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$]质子的峰(位于1.8 ppm)特征,则说明所有的二甲基氨基丙胺都成为两性。

记录所得正十二烷基胺两性衍生物的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱,检测以下峰($\text{CDCl}_3 / \text{CD}_3\text{OD} = 1/1$)。

- 14 ppm (CH_3^- , 正十二烷基胺)

- 23.0 ppm ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2$, 正十二烷基胺; $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^+ -$, 两性离子)
- 26.7 ppm ($\text{CONH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_2 -$, 正十烷基胺)
- 30 ppm ($\text{CONH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$, 正十二烷基胺)
- 32.2 ppm ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$, 正十二烷基胺)
- 36.4 - 38.4 ppm ($-\text{CH}_2 -$, 开环PSI)
- 40.2 ppm ($\text{CONH} - \text{CH}_2 -$, 正十二烷基胺)
- 43 ppm ($\text{CONH} - \text{CH}_2 -$ 两性离子)
- 52 ppm ($-\text{N}^+ - (\text{CH}_3)_2 -$, 两性离子)
- 60.4 - 65.8 ppm ($-\text{CH}_2 \text{N}^+ (\text{CH}_3) - \text{CH}_2 -$, 两性离子)
- 168 ppm ($-\text{CH}_2 - \text{COO}^-$, 两性离子)

记录所得的正十二烷基胺两性衍生物的IR光谱, 检测以下峰。

1660 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , (开环PSI的酰胺基吸收峰)

由于没有检测到PSI的酰亚胺环的峰(位于1750 cm^{-1})特征, 则假定所得正十二烷基胺两性衍生物中不存在未反应的PSI重复单元。

实施例4

(1) 反应

反应装置为装有搅拌器、加热器、温度计、氮气管的可拆分烧瓶, 在反应器过程中反应系统要充分搅拌。起始PSI(在DMF系统中通过气相分配色谱法测定具有分子量是81000), 通过在减压条件下, 60℃温度下加热, 被完全干燥。19.4 g (0.2 mol) 的PSI, 在室温条件下溶于60 g 的DMF中, 且9.2 g (0.034 mol) 的正十八烷酰胺被加入其中。作为反应溶剂使用的DMF使用分子筛干燥, 并通过往其中吹入干燥的氮气干燥。反应系统内的水份含量保持在800 ppm或更少的水平。

在添加完成之后, 反应器内部温度保持在60℃条件下, 进行4小时的反应。在与正十八烷酰胺进行的反应完成之后, 反应器进行冷却。当其内部温度为40℃或更低时, 滴加20.4 g (0.2 mol) 的N, N-二甲基-

1, 3 - 丙二胺, 该反应在40 °C情况下再进行4小时。反应完成之后, 该反应混合物须经下述分离步骤。

(2) 分离

上述反应混合物注入800 ml 的经搅拌的丙酮/ 正己烷 (5 : 2) 溶剂混合物中, 该溶剂混合物对于产出的聚天冬氨酸衍生物是不良溶剂。从而导致衍生物沉淀出来。这种衍生物悬浮液通过抽吸过滤, 导致该衍生物以滤饼的形式被分离。并且, 这种滤饼被分散在前述不良溶剂中, 产出的悬浮液液被搅拌和抽吸过滤。通过重复这一步骤数次使该衍生物被彻底清洗。之后, 聚天冬氨酸衍生物通过在60 °C热气流条件下干燥该滤饼而被分离出来。它的产出量是43.7 g (96%)。如此分离出的聚天冬氨酸衍生物须经下述两性化反应。

(3) 两性化反应

装配有搅拌器, 加热器, 温度计和氮气管的可拆分烧瓶作为反应器。36.1 g (平均重复结构单元0.15 mol) 的前述分离的天冬氨酸衍生物在室温条件下溶于150 ml 乙醇当中, 并添加进反应器。接着数量上等于1倍上述分离聚天冬氨酸衍生物摩尔数的一氯代乙酸钾被添加进烧瓶。完成添加之后, 在氮气流条件下回流, 使得到的混合物再反应14小时。反应完成之后, 反应混合物被浓缩至约70 ml 且通过抽吸过滤, 从分离沉淀。该分离沉淀物须经下述分离步骤。

(4) 两性反应之后的分离

上述反应混合物注入700 ml 搅拌过的丙酮/ 正己烷 (5 : 3) 溶剂混合物中, 该溶剂混合物对于产出的具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物是不良溶剂, 从而导致沉淀的衍生物产出。这种衍生物悬浮液通过抽吸过滤, 从而使得该衍生物以滤饼形式被分离。这种滤饼再被分散进前述不良溶剂中, 而产出的悬浮液经搅拌且通过抽吸过滤。通过重复这种步骤每次使该衍生物被彻底清洗。之后, 具有两性离子的聚天冬氨酸通过在60 °C热空气流条件下干燥滤饼而被分离出来。它的产出量是39.3 g (95.0%)。具有两性离子的聚天冬氨酸

酸衍生物须经测定。

(5) 重均分子量的测定

上述两性化反应之后得到的产物，在氯仿系统中用气相分配色谱法进行测定。平均分子量 (M_w) 是2000000。

实施例5

(1) 反应

装配有搅拌器、加热器、温度计和氮气管的可拆分烧瓶作为反应器，且反应系统在反应期间充分搅拌。起始PSI（通过在DMF系统中用气相分配色谱法测定具有均分子量是77000），通过在减压条件下，60℃温度下加热，被完全干燥。19.4 g (0.2 mol) 的PSI在室温条件下溶于60 g 的DMF中，且滴加13.5 g (0.05 mol) 的正十八烷酰胺。作为反应溶剂的DMF使用分子筛干燥且吹入干燥氮气干燥。反应系统的水含量保持在800 ppm或更少的水平。

完成添加之后，反应器内部温度保持在60℃条件下，进行4小时反应。在与正十八烷酰胺进行的反应完成之后，反应器进行冷却。当内部温度是40℃或更低时，滴加18.4 g (0.18 mol) 的N,N-二甲基-1,3-丙二胺，且反应在40℃条件下再进行4小时。反应完成之后，反应混合物须经下述分离步骤。

(2) 分离

前述反应混合物注入800 ml 的搅拌过的丙酮/正己烷(5:2)溶剂混合物中，该溶剂混合物对于产出的聚天冬氨酸衍生物是不良溶剂，从而导致沉淀的衍生物产出。这种衍生物悬浮液通过抽吸过滤。导致该衍生物以滤饼的形式被分离。这种滤饼再被分散进前述不良溶剂中，产出的悬浮液被搅拌且通过抽吸过滤。重复这一步骤数次，该衍生物被彻底清洗。之后，聚天冬氨酸衍生物通过在60℃热空气流条件下干燥该滤饼，而被分离出来。它的产出量是45.3 g (94%)。聚天冬氨酸衍生物须经下述两性化反应。

(3) 两性化反应

装配有搅拌器, 加热器, 温度计和氮气管的可拆分烧瓶用作反应器。36.2 g (平均重复结构单元0.15 mol) 的上述分离聚天冬氨酸衍生物在室温条件下溶于150 ml 的乙醇/氯仿(1:1), 并放入该反应器。接着, 在数量上等于0.9 倍的上述分离的聚天冬氨酸衍生物摩尔数(0.135 mol) 的一氯代乙酸钾被添加进烧瓶。添加完成之后, 在氮气条件下回流, 使得到的混合物再反应14 小时。反应完成之后, 该反应混合物浓缩至约70 ml, 且通过抽吸过滤以分离沉淀物。该分离沉淀物须经下述分离步骤。

(4) 两性化反应之后的分离

上述反应混合物注入700 ml 的经搅拌过的丙酮中, 丙酮对于产出的具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物是不良溶剂, 从而导致沉淀的衍生物产出。该衍生物悬浮液通过抽吸过滤, 从而使该衍生物以滤饼形式被分离。这种滤饼再分散进前述不良溶剂中, 得到的悬浮液被搅拌且经抽吸过滤。重复这一步骤数次使衍生物被彻底清洗。之后, 具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物通过在60 °C 热空气流条件下干燥滤饼而得到分离。它的产出量是41.0 g (96.0%)。具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物须经测定。

(5) 重均分子量的测定

在上述两性反应之后得到的产品在氯仿系统中通过气相分配色谱法测定。平均分子量(Mw) 是2429200。

当实施例4 和5 中得到的聚天冬氨酸衍生物(以下称为正十八烷酰胺两性衍生物的核磁共振氢谱记录下来时, 下列峰值被测出(CDCI₃ / CD₃OD = 1/1)。

0.9 ppm (CH₃ -, 正十八烷酰胺)

1.1 -1.7 ppm (CH₃ - (CH₂ -₁₆, 正十八烷酰胺)

2.0 ppm (-CH₂ -CH₂ -N⁺ -, 两性离子)

2.6 -3.0 ppm (-CH₂ -, 开环PSI)

3.1 -3.4 ppm (-N⁺ - (CH₃ -₂ -, 两性离子; -CONH -

CH₂ -, 两性离子; -CONH -CH₂ -, 正十八

烷酰胺)

- 3.6 p p m ($-\text{N}^+ - \underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2 \text{COO}^-$, 两性离子)
 3.8 p p m ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2 - \text{N}^+ -$, 两性离子)
 4.5 p p m ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}-$, 开环P S I)

因为P S I 的次甲基质子的特征峰值 (在5.1 p p m) 没有测出, 足以推定在产出的正十八烷酰胺两性离子衍生物中没有未反应的P S I 重复单元存在。并且, 二甲基氨基丙胺的 $[-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2 - \underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 质子的特征峰值 (在1.8 p p m) 没有测出, 相信所有的二甲基氨基丙胺成为两性的。

当得到的正十八烷酰胺两性衍生物的碳13核磁共振光谱记录下来时, 下列峰值被测出 ($\text{CDCl}_3 / \text{CD}_3\text{OD} = 1 / 1$)。

- 1.4 p p m ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3 -$, 正十八烷酰胺)
 2.3.0 p p m ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3 - \underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2 -$, 正十八烷酰胺; $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^+ -$, 两性离子)
 2.6.7 p p m ($\text{CONH} - (\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2)_2 - \underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2 -$, 正十八烷酰胺)
 3.0 p p m ($\text{CONH} - \underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2 - \underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2 -$, 正十八烷酰胺)
 3.2.2 p p m ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3 - \underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2 - \underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$, 正十八烷酰胺)
 3.6.4 - 3.8.4 p p m ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2 -$, 开环P S I)
 4.0.2 p p m ($\text{CONH} - \underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2 -$, 正十八烷酰胺)
 4.3 p p m ($\text{CONH} - \underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$, 两性离子)
 5.2 p p m ($-\text{N}^+ - (\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$, 两性离子)
 6.0.4 - 6.5.8 p p m ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2 \text{N}^+ (\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2$, 两性离子)
 1.6.8 p p m ($-\text{CH}_2 - \text{COO}^-$, 两性离子)

当产出的正十八烷酰胺两性衍生物的红外光谱记录下来时, 下列峰值可以测出。

- 1660 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} (通过开环P S I 的酰胺基吸收)

因为P S I 的酰亚胺环的特征峰值 (在1750 cm^{-1}) 没有测出, 足以断定在产出的正十八烷酰胺两性衍生物中没有未反应P S I 重复单元存在。

实施例6 至4 5 的反应和分离

在实施例6 至4 5 中,除了示于表1 至表3 中变更了的P S I 分子量,使用的二胺和疏水胺的类型,这些胺与P S I 的比例和反应的温度外,重复实施例1 中 (1) 至 (4) 步所述的同样工艺过程。

实施例1 至4 5 的测定

在实施例1 至4 5 中获得的聚天冬氨酸衍生物根据前述的方法进行测定。获得的结果示于表5 至7 。

对比例1

(1) 反应

使用实施例1 中所述的相同反应器,且在反应期间反应系统充分搅拌。起始P S I (在DMF 系统中通过气相分配色谱法测定具有的分子量是8 1 0 0 0) 在减压条件下6 0 °C温度下加热得到彻底干燥。1 9 .4 g (0 .2 m o l) 的P S I 在室温下溶于6 0 g 的DMF , 且向其中滴加7 .4 g (0 .0 4 m o l) 的正十二烷基胺。完成添加之后,反应器内部温度保持在6 0 °C条件下,反应进行4 小时。反应完成之后,反应混合物须经下述分离步骤。

(2) 分离

上述反应混合物注入8 0 0 m l 经搅拌的甲醇中,甲醇对于产出的聚天冬氨酸衍生物(以下称为L A 衍生物)是不良溶剂,导致产生沉淀的衍生物。该悬浮液通过抽吸过滤,使得L A 衍生物以滤饼的形式被分离。这种滤饼再分散进前述不良溶剂中,且产出的悬浮液经搅拌并经抽吸过滤。该L A 衍生物通过重复这一步骤数次而得到彻底清洗。之后,产出的L A 衍生物通过在6 0 °C的热空气流条件下干燥该滤饼而得到分离。它的产出量是2 5 .2 g (9 4 %),且它的Mw 在DMF 系统中通过气相分配色谱法测定是3 3 0 0 0 。

(5) 水解反应

使用实施例1 中所述同样反应器,2 0 .1 g (0 .1 5 m o l) 的上述分离L A 衍生物悬浮于1 5 0 m l 的蒸馏水中。在室温条件下,向这一悬浮液中

中缓慢滴加60 ml 的2 N 氢氧化钠水溶液, 控制反应系统的pH值保持在9至12的范围。完成添加之后, 反应混合须经下述分离步骤。

(4) 水解产物的分离

上述反应混合物注入800 ml 的搅拌过的丙酮, 丙酮对于产出的LA 衍生物的水解物是不良溶剂, 从而产生沉淀的衍生物水解物。这种悬浮液通过抽吸过滤, 使得衍生物水解物以滤饼形式被分离。这种滤饼再分散进前述不良溶剂中, 得到的悬浮液经搅拌且通过抽吸过滤。该LA 衍生物水解物通过重复这一步骤数次得到彻底清洗。之后, 产出的LA 衍生物水解物通过60 °C的热空气干燥该滤饼而得到分离。它的产出量是20.2 g (98%), 且它的Mw 通过在水系统中用气相分配色谱法测定是38200。产出的LA 衍生物水解物须经测定。

对比例2

(1) 反应

使用实施例1 中所述的同样的反应器, 且在反应期间反应系统充分搅拌。起始PSI (在DMF 系统中使用气相分配色谱法测定具有的分子量是81000), 在减压状态下60 °C温度下加热彻底干燥。11.7 g (0.12 mol) 的PSI 在室温下溶于125 g 的DMF, 产出的溶液滴加于由1.85 g (0.024 mol) 的半胱胺悬浮于75 ml 的DMF 所形成的悬浮液中。在添加完成之后, 在室温条件下反应进行24 小时。反应完成之后, 反应混合物须经下述离析步骤。

(2) 分离

因为上述反应混合物在完成反应时形成凝胶, 具有高粘性, 它的粘度是通过添加50 ml 的DMF 而降低的。接着, 将反应混合物注入600 ml 的搅拌过的乙醇中, 乙醇对于产出的聚天冬氨酸衍生物(以下称为CA 衍生物) 是不良溶剂, 从而产生沉淀的衍生物。这种CA 衍生物悬浮液经抽吸过滤, 使得产出的CA 衍生物以滤饼的形式被分离。这种滤饼再分散进前述不良溶剂中, 且产出的悬浮液经搅拌和抽吸过滤。CA 衍生物通过重复这一步骤数次得到彻

底清洗。之后，产出的CA衍生物通过在60℃的热空气流中将滤饼干燥而得到分离。它的产出量是13.2g (98%)。产出的CA衍生物须经下述水解反应。

(3) 重均分子量的测定

在DMF系统中通过气相分配色谱法测定。CA衍生物的Mw是124000。

(4) 红外分析

当产出的CA衍生物的红外光谱记录下来时，下列峰值被测出。

1750 cm^{-1} (PSI的酰亚胺环吸收)

1650 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} (开环PSI的酰胺基吸收)

结果，可以断定在产出的CA衍生物中，仍然有未反应的PSI重复单元存在。

(5) 水解反应

5.0g (0.044 mol)的上述步骤(1)中获得的CA衍生物悬浮于50ml的蒸馏水中，在室温下向其滴加17.7ml的2N的氢氧化钠。这一添加缓慢地进行，并控制反应系统的pH值在9至12范围之内。因为在反应期间反应混合物发生凝胶，向其中加入50ml的蒸馏水以便于搅拌。添加完成之后，反应混合物被冷冻干燥，获得产率90%的5.72g粉末。

(6) 红外分析

当产出的CA衍生物水解物的红外光谱被记录下来时，下列峰值被测出。

1650 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} (通过开环PSI的酰胺基吸收)

结果，足以推定在产出的CA衍生物水解物中没有未反应PSI重复单元存在。

对比例3

(1) 反应

使用实施例1中所述的同样的反应器，在反应期间反应系统充分搅拌。起始P S I（在DMF系统中通过气相分配色谱法测定具有的分子量是81000）在减压状态下60℃温度下加热被彻底干燥。19.4 g（0.2 mol）的P S I在室温下溶于60 g的DMF中，且向其中滴加20.4 g（0.2 mol）的N，N-二甲基-1，3-丙二胺。添加完成之后，在室温下反应持续4小时。DMF用作反应溶剂，经用分子筛干燥且通过向其吹入干氮气干燥，反应系统的水份含量在反应期间保持在800 ppm或更少的水平。反应完成之后，反应混合物须经下述分离步骤。

(2) 分离

上述反应混合物注入800 ml的搅拌过的丙酮/正己烷（5：3）中，其对产出的聚天冬氨酸衍生物是不良溶剂，从而产生沉淀的衍生物。这种悬浮液通过抽吸过滤，使得该衍生物以滤饼的形式被分离。将这种滤饼再分散进前述不良溶剂中。产出的悬浮液经搅拌和抽吸过滤。重复这一步骤数次。该衍生物被彻底清洗。之后，产出的聚天冬氨酸衍生物通过在60℃的热气流中干燥而被分离。它的产出量是38.3 g（96%）。

对比例4

(1) 反应

使用实施例1中所述的同样的反应器，且反应系统在反应期间被充分搅拌。起始P S I（在DMF系统中通过气相分配色谱法测定具有的分子量是81000）在减压状态下60℃温度下加热被彻底干燥。19.4 g（0.2 mol）的P S I悬浮于300 ml的蒸馏水中，且在室温条件下向其中滴加100 ml 2 N的氢氧化钠。这一添加缓慢地进行并控制反应系统的pH值保持在9至12的范围之内。完成添加之后，须经下述分离步骤。

(2) 分离

反应混合物通过抽吸过滤浓缩至约150 ml，倒入搅拌过的800 ml乙醇，从而产生沉淀的聚天冬氨酸钠盐（以下称为P A s p - N a）。产出的P A s p - N a通过抽吸过滤，使得该衍生物以滤饼的形式被分离。将滤饼再

分散进前述不良溶剂中，且产出的悬浮液经搅拌和抽吸过滤。通过重复这一步骤数次，产出的P A s p - N a 彻底清洗。之后，产出的P A s p - N a 通过在60 °C的热气流中干燥该滤饼而得到分离。它的产出量是27.1 g (99%) 且在水系统中通过气相分配色谱法测定，它的Mw是124000。

对比例5

(1) 反应

使用实施例1中所述同样的反应器，且在反应期间系统被彻底搅拌。起始P S I (在DMF系统中通过气相分配色谱法测定具有的分子量是81000)，在减压状态下60 °C温度下加热而得到彻底干燥。19.4 g (0.2 mol) 的P S I 在室温下溶于60 g 的DMF中，且向其中滴加9.3 g (0.05 mol) 的正十二烷基胺。DMF用作反应溶剂，用分子筛干燥且向其吹入干燥氮气干燥，反应期间反应系统水份含量保持在800 ppm或更低的水平。

添加完成之后，反应器内部温度保持在60 °C条件下，反应进行4小时。与正十二烷基胺反应完成之后，反应器进行冷却。当内部温度是40 °C或更低的情况下，滴加18.4 g (0.18 mol) 的N, N - 二甲基-1, 3 - 丙二胺，反应在室温下再继续反应4小时。反应完成之后，该反应混合物须经下述分离步骤。

(2) 分离

将上述反应混合物注入800 ml 的搅拌过的丙酮/ 正己烷 (5 : 2) 溶剂混合物中，该溶剂混合物对于产出的聚天冬氨酸衍生物是不良溶剂，从而产生沉淀的衍生物。这种衍生物悬浮液通过抽吸过滤，使得该衍生物以滤饼形式被分离。将这种滤饼分散进前述不良溶剂中，且产出的悬浮液经搅拌和抽吸过滤。该衍生物通过重复这一步骤数次而得到彻底清洗。之后，产出的聚天冬氨酸衍生物通过在60 °C 热气流中干燥该滤饼而得到分离。它的产出量是40.5 g (92%) 。

根据实施例1至4.5中同样的方法对比例1至5进行测定，且由此获得的结果示于表4。

表 1

实例	PSI	反应								产品		
		疏水胺			胺 ^{*1}			两性化试剂 ^{*2}		组合物 (mol%)		
		种类	mol% /PSI	温度 °C	种类	mol% /PSI	温度 °C	种类	mol% /PSI	疏水基	两性	其它 ^{**}
6	96,000	-	-	-	DAP	50	r. t.	CK	60	-	50	PSI 50
7	96,000	-	-	-	DAP	120	r. t.	CNa	120	-	100	-
8	91,000	二乙基胺	25	室温	DAP	90	r. t.	CK	90	二乙基 25	75	-
9	91,000	乙醇胺	25	室温	DAP	90	r. t.	CNa	90	乙醇基 25	75	-
10	80,000	二乙醇胺	25	室温	DAP	90	r. t.	CNa	90	二乙醇基 25	75	-
11	90,000	正丙胺	70	室温	DAP	36	r. t.	CNa	36	正丙基 70	30	-
12	88,000	异丙胺	50	室温	DAP	60	r. t.	CNa	60	异丙基 50	50	-
13	88,000	环己胺	25	室温	DAP	90	r. t.	CNa	90	环己基 25	75	-
14	88,000	仲丁胺	60	室温	DAP	5	r. t.	CK	5	仲丁基 60	5	PSI 35
15	88,000	叔丁胺	16	室温	DAP	100	r. t.	CK	100	叔丁基 16	84	-
16	91,000	正丁胺	25	室温	DAP	90	r. t.	CNa	90	正丁基 25	75	-
17	81,000	正丁胺	70	室温	DAP	36	r. t.	CNa	36	正丁基 70	30	-
18	90,000	3-(2-乙基己基氧)丙胺	25	室温	DAP	90	r. t.	CK	90	3-(2-乙基己基氧基)丙基 25	75	-
19	91,000	己胺	25	室温	DAP	90	r. t.	CK	90	己基 25	75	-
20	90,000	己胺	95	室温	DAP	6	r. t.	CK	6	己基 95	5	-
21	55,000	正辛胺	25	室温	DAP	75	r. t.	CK	90	辛基 25	75	-
22	81,000	正十二烷基胺	25	60	DAP	90	r. t.	CK	5	正十二烷基 25	5	二甲基氨基丙基 70
23	77,000	正十二烷基胺	25	60	DMEA	90	r. t.	CK	90	正十二烷基 25	75	-
24	77,000	正十二烷基胺	25	60	DBPA	90	r. t.	CK	90	正十二烷基 25	75	-

*1 DAP, 二甲基氨基丙胺 (N, N - 二甲基 - 1, 3 - 丙二胺); DME A, 二甲基氨基乙胺 (N, N - 二甲基 - 1, 2 - 乙二胺);

*2 CK 氯代乙酸钾; CNa, 氯代乙酸钠

3 PSI: 聚琥珀酰亚胺

表 2

实 施 例	PSI	反应								产品			
		疏水胺			胺 ^{*1}			两性化试剂 ^{*2}		组合物(mol%)			
		种类	mol% /PSI	温度 °C	种类	mol% /PSI	温度 °C	种类	mol% /PSI	疏水基	两性	其它 ^{*3}	
25	81,000	正十二烷基胺	40	60	DAP	72	40	CK	50	正十二烷基	40	50	二甲基氨基丙基10
26	56,000	正十二烷基胺 己胺	50 20	60 40	DAP	36	40	CK	36	正十二烷基 己基	50 20	30	-
27	80,000	正十八烷酰胺 正十二烷基胺	10 25	60 60	DAP	78	40	CK	78	正十八烷酰基 正十二烷基	10 25	65	-
28	100,000	正十八烷酰胺	15	60	DAP	102	40	CK	6	正十八烷酰基	15	5	二甲基氨基丙基80
29	56,000	正十八烷酰胺	15	60	DAP	102	40	CNa	102	正十八烷酰基	15	85	-
30	100,000	正十八烷酰胺	15	60	DAP	102	40	CK	102	正十八烷酰基	15	85	-
31	56,000	油胺	15	60	DAP	90	40	CK	102	油基	15	85	-
32	55,000	正十八烷酰胺 正丙胺	15 10	60 40	DAP	90	40	CNa	90	正十八烷酰基 正丙基	15 10	75	-
33	55,000	正十八烷酰胺 乙胺	15 10	60 40	DAP	90	40	CK	90	正十八烷酰基 正丙基	15 10	75	-
34	55,000	正十八烷酰胺	20	60	DAP	96	40	CK	40	正十八烷酰基	20	40	二甲基氨基丙基40
35	56,000	正十八烷酰胺 己胺 乙醇胺	20 10 20	60 40 40	DAP	60	40	CK	60	正十八烷酰基 己基 乙醇基	20 10 20	50	-
36	10,000	正十八烷酰胺 乙醇胺	25 25	60 40	DAP	60	40	CK	60	正十八烷酰基 乙醇基	25 25	50	-

*1 DAP, 二甲基氨基丙胺 (N, N - 二甲基 - 1, 4 - 丙二胺)

*2 CK, 氯代乙酸钾; CNa, 氯代乙酸钠

表 3

实例	PSI	反应								产品			
		疏水胺			胺 ^{*1}			两性化试剂 ^{*2}		组合物(mol%)			
		种类	mol% /PSI	温度 °C	种类	mol% /PSI	温度 °C	种类	mol% /PSI	疏水基	两性	其它	
37	80,000	正十八烷酰胺	25	60	DAP	60	40	CK	60	正十八烷酰基	25	50	-
		乙醇胺	25	40						乙醇基	25		
38	55,000	正十八烷酰胺	25	60	DAP	60	40	CK	60	正十八烷酰基	25	50	-
		甘氨酸甲基胺	25	40						甘氨酸甲基酯基	25		
39	80,000	正十八烷酰胺	25	60	DAP	60	40	CK	60	正十八烷酰基		50	-
		N-氨基甲基乙醇胺	25	40						N-氨基甲基乙醇基	25		
40	55,000	正十八烷酰胺	25	60	DAP	60	40	CK	60	正十八烷酰基	25	50	-
		2-(2-氨基乙氧基)乙醇	25	40						2-(2-氨基乙氧基)乙醇基	25		
41	55,000	油胺	25	60	DAP	90	40	CK	90	油基	25	75	-
42	55,000	油胺	25	60	DAP	78	40	CK	78	油基	25	65	-
		正十二烷基胺	10	60						正十二烷基	10		
43	77,000	正十八烷酰胺	30	60	DAP	84	40	CK	84	正十八烷酰基	10	70	-
44	55,000	正十八烷酰胺	30	60	DAP	84	40	CK	30	正十八烷酰基	30	40	二甲基氨基丙基
45	55,000	油胺	40	60	DAP	84	40	CK	30	油基	30	30	二甲基氨基丙基

*1 DAP, 二甲基氨基丙胺 (N, N - 二甲基 - 1, 3 - 丙二胺)

*2 CK, 氯化乙酸钾

表 4

对 比 例	组合物 (mol%)		溶解度		卷 发 保 持 度 (%)	性能测定				总 评
	疏水基	其它 *1	乙醇	乙醇/水		剥落	感觉	光泽	整齐	
1	正十二烷基 25	Pasp-Na 80	×	△	43	×	×	○	○	×
2	半胱胺基 25	Pasp-Na 80	×	△	28	×	×	△	△	×
3	-	二甲基氨基 丙基 100	○	○	32	○	×	×	×	×
4	-	Pasp-Na 100	×	×	15	○	×	×	×	×
5	正十二烷基 25	二甲基氨基 丙基 75	×	○	21	△	×	○	○	×

*1, P a s p - N a , 聚天冬氨酸的钠盐。

表 5

实 施 例	组合物 (mol%)			溶解度		卷发 保持 度 (%)	性能测定				总评
	疏水基	两性	其它 ^{*1}	乙醇	乙醇/水		剥落	感觉	光泽	整齐	
1	正十二烷基 25	75	-	○	○	65	○	○	△	○	○
2	正十二烷基 50	50	-	△	△	50	△	○	○	○	□
3	正十二烷基 50	50	-	×	△	60	△	○	○	○	△
4	正十八烷酰基 17	83	-	△	○	78	○	○	○	○	○
5	正十八烷酰基 25	75	-	△	○	80	○	○	○	○	○
6	-	50	PSI 50	×	○	11	△	△	△	△	△
7	-	100	-	×	○	19	○	△	△	○	△
8	二乙基 25	75	-	×	○	18	○	△	△	△	△
9	乙醇基 25	75	-	○	○	30	○	△	△	△	□
10	二乙醇基 25	75	-	○	○	31	○	×	△	△	△
11	正丙基 70	75	-	○	○	60	○	○	△	○	○
12	异丙基 50	50	-	○	×	55	△	△	△	○	△
13	环己基 25	75	-	×	○	48	○	○	△	○	△
14	仲丁基 60	5	PSI 35	○	×	56	△	△	△	△	△
15	叔丁基 16	84	-	×	○	47	○	△	△	○	△

*1 PSI, 聚琥珀酰亚胺

表 6

实例	组合物(mol%)			溶解度		蒸发保持度(%)	性能测定				总评
	疏水基	两性	其它	乙醇	乙醇/水		剥落	感觉	光泽	整齐	
16	正丁基 25	75	-	○	○	41	○	△	△	○	○
17	正丁基 70	30	-	×	○	52	○	△	△	○	△
18	3-(2-乙基己基氧基)丙基 25	75	-	○	○	42	○	△	△	○	○
19	己基 25	75	-	○	○	45	○	△	○	○	○
20	己基 75	5	-	○	△	99	△	○	○	○	○
21	辛基 25	75	-	○	○	70	○	○	○	○	◎
22	正十二烷基 25	5	二甲基氨基丙基 70	○	×	40	△	○	○	○	△
23	正十二烷基 25	75	-	△	○	66	○	○	○	○	○
24	正十二烷基 25	75	-	○	○	68	○	○	○	○	◎
25	正十二烷基 40	50	二甲基氨基丙基 10	×	○	82	△	△	○	○	△
26	正十二烷基 50 己基 20	30	-	○	○	84	△	○	○	○	○
27	正十八烷酰基 10 正十二烷基 25	65	-	△	○	60	○	○	○	○	○
28	正十八烷酰基 15	5	二甲基氨基丙基 80	○	○	72	○	○	○	○	◎
29	正十八烷酰基 15	85	-	○	○	59	○	○	○	○	○
30	正十八烷酰基 15	85	-	△	○	72	○	○	○	○	○
31	油基 15	85	-	○	○	89	○	○	○	○	◎
32	正十八烷酰基 15 正丙基 10	75	-	○	○	88	○	○	○	○	◎
33	正十八烷酰基 15 己基 10	75	-	○	○	92	○	○	○	○	◎

表 7

实 施 例	组合物(mol%)			溶解性		挥发 保持 度 (%)	性能测定				总评
	疏水基	两性	其它	乙醇	乙醇/水		剥落	感觉	光泽	整齐	
34	正十八烷酰基 20	40	二甲基氨基 丙基 40	○	×	90	○	○	◎	○	△
35	正十八烷酰基 20 己基 10 乙醇基 20	50	-	×	○	52	○	○	◎	○	△
36	正十八烷酰基 25 乙醇基 25	50	-	×	△	85	△	△	◎	△	△
37	正十八烷酰基 25 乙醇基 25	50	-	△	△	92	△	○	◎	○	□
38	正十八烷酰基 25 甘氨酸甲基酯基 25	50	-	×	○	96	○	○	◎	○	△
39	正十八烷酰基 25 N-氨基乙醇基 25	50	-	△	△	92	△	○	◎	○	□
40	正十八烷酰基 25 2-(2-氨基乙氧基) 乙醇基 25	50	-	×	○	97	○	○	◎	○	△
41	油基 25	75	-	○	○	94	○	○	◎	○	◎
42	油基 25 正十二烷基 10	65	-	○	○	99	○	○	◎	○	◎
43	正十八烷酰基 30	70	-	△	△	99	△	○	◎	○	□
44	正十八烷酰基 30	40	二甲基氨基 丙基 30	○	×	95	△	○	◎	○	△
45	油基 40	30	二甲基氨基 丙基 30	×	△	71	△	○	◎	○	△

[2] 涉及类凝胶美发组合物用途的实施例

根据本发明的聚天冬氨酸衍生物作为类凝胶美发组合物的用途参照下列实施例进行说明。

[制备实施例2 -1] (聚天冬氨酸衍生物BL25的制备)

装配有搅拌器, 加热器, 温度计和氮气管的可拆分烧瓶用作反应器, 且反应系统在反应期间充分搅拌。作为起始原料, 使用的P S I (在DMF系统中通过气相分配色谱法测定具有的Mw是81000) 在减压状态下60℃温度下加热而得到彻底干燥。15g (0.154 mol) 的这种P S I 在室温下溶于100g的DMF, 且将7.14g (0.0386 mol; 25 mol % 基于P S I 的酰亚胺环) 的正十二烷基胺加入其中。DMF用作反应溶剂, 使用分子筛干燥并吹入干燥氮气干燥, 且在反应期间反应系统的水分含量保持在800 ppm或更少的水平。反应器内部温度保持在60℃反应进行4小时。反应完成之后, 反应器被冷却。当内部温度是40℃或更低时, N, N - 二甲基 - 1, 3 - 丙二胺滴加进来, 其数量等于P S I 的酰亚胺残留摩尔数量, 该反应继续在室温下进行4小时。

将上述反应混合物注入800 ml 的丙酮/ 正己烷 (5 : 2) 溶剂混合物中形成沉淀物。这种沉淀物通过抽吸过滤回收, 使用前述溶剂混合物数次进行进一步清洗。15g 的分离的聚合物粉末在室温下溶于100 ml 的乙醇, 并装入反应器。接着, 100 ml 的一氯代乙酸钾的乙醇溶液, 其含的一氯代乙酸钾在数量上超过前述添加的N, N - 二甲基 - 1, 3 - 丙二胺摩尔数量10%, 它通过滴液漏斗滴加入上述烧瓶中。添加结束之后, 产出的混合物在氮气流中回流再反应10小时。反应结束之后, 反应混合物浓缩至约70 ml。并加压过滤以除去沉淀物 (例如无机盐)。

上述反应混合物注入700 ml 的丙酮/ 正己烷 (5 : 2) 溶剂混合物以形成沉淀物。这种沉淀物通过抽吸过滤回收, 用前述溶剂混合物清洗数次, 并真空干燥以获得白色聚合物粉末。它的产出率是93%。

通过核磁共振分析, 可以砍得到的聚合物是一种含有约75 mol % 甜菜碱结构和约25 mol % 十二烷基结构的聚天冬氨酸衍生物。这种聚合物以下简称为BL25。

[制备实施例2 -2] (聚天冬氨酸衍生物BL40 的制备)

除了使用基于PSI 的酰亚胺环40 mol %的正十二烷基胺以外, 采用制备实施例2 -1 同样的方法制备具有约60 mol %的甜菜碱结构和约40 mol %十二烷基的聚天冬氨酸衍生物。这种聚合物在下文简称为BL40。

[制备实施例2 -3] (聚天冬氨酸衍生物BS20 的制备)

除了使用基于PSI 酰亚胺环约20 mol %的十八烷酰胺代替正十二烷基胺, 采用制备实施例2 -1 同样的方法制备具有约80 mol %的甜菜碱结构和约20 mol %十八烷酰基的聚天冬氨酸衍生物。这种聚合物以下简称BS20。

[制备实施例2 -4] (聚天冬氨酸衍生物BT 的制备)

除了与正十二烷基胺反应的步骤省略, 且使用的N, N -二甲基-1, 3 -丙二胺的使用量基于PSI 酰亚胺环是105 %以外, 采用制备实施例2 -1 同样的方法, 制备具有100 %的甜菜碱结构的聚天冬氨酸衍生物。这种聚合物以下简称BT。

实施例2 -1

5 g 制备实施例2 -1 获得的聚天冬氨酸衍生物BL25 溶于纯净的水/乙醇 (1 : 1) 溶剂混合物中得到10 %的浓度。另一方面, 0.5 g 的市售Carbopol 940 (Goodrich Co. 产品的商品名) 作为胶凝剂溶于47.7 g 的纯净水中, 且1.8 g 的10 %氢氧化钠水溶液作为碱添加其中, 接着进行搅拌。然后, 上述聚天冬氨酸的水/乙醇溶液添加进来, 且得到的混合物被搅拌, 以得到一种类凝胶美发组合物。

实施例2 -2

3 g 制备实施例2 -2 中获得的聚天冬氨酸衍生物BL40 溶于纯净的水/乙醇 (1 : 1) 溶剂混合物中得到10 %的浓度。另一方面, 2.0 g 的前述Carbopol 作为胶凝剂溶于60.8 g 的纯净水中, 且7.2 g 10 %的氢氧化钠水溶液作为碱添加其中, 接着搅拌。然后上述聚天冬氨酸衍生物

的水/乙醇溶液添加进来，得到混合物充分搅拌以获得类凝胶美发组合物。

实施例2 - 3

1 g 的制备实施例2 - 3 获得的聚天冬氨酸衍生物BS 20 溶于纯净的水/乙醇 (1 : 1) 溶剂混合物中，得到10 % 的浓度。另一方面，0.5 g 的前述Carbopol 作为胶凝基剂溶于87.7 g 的纯净水中，且1.8 g 10 % 的氢氧化钠水溶液作为碱添加其中，接着搅拌。然后，上述聚天冬氨酸衍生物的水/乙醇溶液添加进来，得到的混合物充分搅拌以获得类凝胶美发组合物。

实施例2 - 4

10 g 的制备实施例2 - 4 获得的聚天冬氨酸衍生物BT 溶于纯净水中，得到20 % 的浓度。在另一方面，0.5 g 的前述Carbopol 作为胶凝基剂溶于47.7 g 的纯净水中，且1.8 g 的10 % 氢氧化钠水溶液作为碱加入其中，接着搅拌。然后，上述聚天冬氨酸衍生物水溶液添加进来，得到的混合物充分搅拌以获得类凝胶美发组合物。

对比例2 - 1

0.5 g 的前述Carbopol 作为胶凝基剂溶于47.7 % 的纯净水中，且1.8 g 的10 % 氢氧化钠水溶液作为碱加入其中，接着搅拌。然后，50 g 的水/乙醇 (1 : 1) 溶剂混合物加入进来，得到的混合物充分搅拌以获得类凝胶美发组合物。

对比例2 - 2

0.5 g 的前述Carbopol 作为胶凝基剂溶于90.7 g 的纯净水中，且1.8 g 的10 % 的氢氧化钠水溶液作为碱加入其中，接着搅拌。然后，用于美发的7 g 的市售Diahold (Mitsubishi Chemical Co. Ltd. 产品的商品名，一种50 % 的丙烯酸聚合物的乙醇溶液) 作为阴离子树脂加入其中，得到的混合物充分搅拌以获得美发组合物。

对比例2 - 3

5.0 g 的粉状聚乙烯吡咯烷酮作为非离子树脂用于美发，溶于纯净水中以得到20%的浓度。另一方面，0.5 g 的前述Carbopol 作为胶凝剂溶于47.7 g 的水中，且1.8 g 的10%氢氧化钠水溶液作为碱加入其中，接着搅拌。然后，上述聚乙烯吡咯烷酮水溶液添加进来，得到的混合物充分搅拌以获得美发组合物。

对比例2 - 4

0.5 g 的市售Carbopol 940 (Goodrich Co. 产品的商品名) 作为胶凝基料溶于87.7 g 的纯净水中，且1.8 g 10%的氢氧化钠水溶液作为碱加入其中，接着搅拌。然后，10 g 的市售MERQUAT (Merck & Co., Inc 的产品商品名; 40%的氯化二烯丙基二甲基铵聚合物的水溶液) 作为树脂用于阳离子美发剂添加进来，得到的混合物搅拌充分以获得美发组合物。

实施例2 - 1 至2 - 4 和对比例2 - 1 至2 - 4 的美发组合物根据前述方法进行测定，由此获得的结果示于表8 和表9。

对于卷发保持度，使用下列等级。

- ，卷发保持度达到70%以上；
- △，卷发保持度从50%至小于70%；
- ×，卷发保持度小于50%。

对于凝胶的透明度，每种美发组合物放入一个玻璃瓶中，用肉眼观察对透明度进行测定且等级如下：

- ：高度透明；
- △：轻微的模糊；
- ×：不透明。

表 8 实施例2 -1 至2 -4

		实施例		2-1	2-2	2-3	2-4
组 合 物	(A)	聚天冬氨酸 衍生物(g)		BL25 (5.0)	BL40 (3.0)	BS20 (0.5)	BT (10.0)
	(B)	胶凝基剂(g)		Carbopol (0.5)	Carbopol (0.5)	Carbopol (2.0)	Carbopol (0.5)
	(C)	溶剂	纯净水	70.2	74.3	92.2	87.7
			乙醇	22.5	13.5	4.5	0.0
			氢氧化钠水溶液(g)	1.8	7.2	1.8	1.8
结 果	凝胶透明性		○	○	△	○	
	卷发保持度		○	○	○	△	
	剥落		○	○	○	○	
	光泽		○	○	○	○	
总 评			○	○	○	○	

[注] Carbopol, Carbopol 940(由Goodrich Co.制造)

表 9 对比例2 -1 至2 -4

		对比例	2-1	2-2	2-3	2-4	
组 合 物	(A)	聚天冬氨酸 衍生物(g)	- (0.0)	HR-200 (7.0)	PVPK-30 (5.0)	MERQUAT (10.0)	
	(B)	胶凝基剂(g)	Carbopol (0.5)	Carbopol (0.5)	Carbopol (0.5)	Carbopol (0.5)	
	(C)	溶剂	纯净水	72.7	90.7	92.7	87.7
			乙醇	25.0	0.0	0.0	0.0
	氢氧化钠水溶液(g)		1.8	1.8	1.8	1.8	
结 果	凝胶透明性		○	×	○	×	
	卷发保持度		×	△	×	×	
	剥落		△	△	×	○	
	光泽		×	×	×	×	
总 评			×	×	×	×	

[注] Carbopol, Carbopol 940(由Goodrich Co.制造);
HR-200, Diahold HR-200; MERQUAT, MERQUAT 100。

[3] 涉及润湿剂组合物用途的实施例

根据本发明的聚天冬氨酸衍生物作为润湿剂组合物的用途, 参照下列实施例进行说明。

[制备实施例3 -1]

具有Mw是80000的30g PSI 在室温下溶于100g的DMF, 且15g正十二烷基胺滴加其中。得到混合物在搅拌下60℃温度条件下反应5小时。反应完成之后, 24g的N,N-二甲基-1,3-丙二胺滴加进来, 且在室温下反应继续进行5小时。反应混合物倒入500ml的搅拌过的丙酮。该产物过滤出来后经清洗和干燥以获得63g的聚合物。接着60g这种聚合物溶于400ml的乙醇, 含32g的一氯代乙酸钾的400ml乙醇溶液滴加其中。得到的混合物在氮气流中回流, 进行6小时反应。反应完成之后, 反应混合物浓缩至约300ml, 经过滤排除沉淀物。滤液倒入3升的搅拌过的丙酮/正己烷(8:2)溶剂混合物中。产品过滤出来后, 清洗并干燥得到70g的产率92%具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物。

[制备实施例3 -2]

除了用15g的正十八烷酰胺代替正十二烷基胺以外, 重复制备实施例3-1的工艺过程。从而获得65g产率88%具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物。

[制备实施例3 -3]

除了使用20g的N,N-二甲基-1,2-乙二胺代替N,N-二甲基-1,3-丙二胺以外, 重复制备实施例3-1的工艺过程。从而获得产率88%具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物68g。

[实施例3 -1]

一种溶液是用1.0wt%由制备实施例3-1获得的聚天冬氨酸衍生物, 2.0wt%的聚氧乙烯(添加20mol)单月桂酸脱水山梨醇酯, 1.0wt%聚氧乙烯(添加20mol)月桂基醚硫酸钠, 8.0wt%的乙醇,

5.0 wt %的甘油, 4.0 wt %的丙二醇, 0.2 wt %的柠檬酸和平衡量的纯净水制备得到的。

[实施例3 -2]

一种乳液是用2.0 wt %由制备实施例3 -1 获得的聚天冬氨酸衍生物, 2.0 wt %聚氧乙烯 (添加2.0 mol) 氢化蓖麻油, 1.0 wt %可可油脂肪酸单甘油酯, 7.0 wt %油酸三甘油酯, 3.0 wt %的甘油, 适量的香料和防腐剂以及平衡量的纯净水制备得到的。

[实施例3 -3]

一种手霜由3.0 wt %从制备实施例3 -2 获得的聚天冬氨酸衍生物, 20.0 wt %的凡士林, 7.0 wt %的鲸蜡醋, 1.0 wt %的聚氧乙烯 (添加2.0 mol) 月桂基醚硫酸钠, 1.0 wt %脱水山梨醇单硬脂酸酯, 适量的香料和防腐剂, 及平衡量的纯净水制备得到的。

[实施例3 -4]

一种清洁凝胶由1.0 wt %从制备实施例3 -3 获得的聚天冬氨酸衍生物, 2.0 wt %聚氧乙烯 (1.5 mol 添加) 壬基苯基醚, 0.5 wt %三乙醇胺, 0.5 wt %的羟苯甲酸甲酯, 40.0 wt %的乙醇和平衡量的纯净水制备得到的。

[对比例3 -1]

除了聚天冬氨酸衍生物没有添加以外, 采用实施例3 -1 所述同样方法制备一种浴液。

[对比例3 -2]

除了聚天冬氨酸衍生物没有添加以外, 采用实施例3 -2 所述同样方法制备一种乳液。

[对比例3 -3]

除了添加3.0 wt %的聚天冬酸钠代替聚天冬氨酸衍生物外，采用实施例3-3所述的同样方法制备一种手霜。

实施例3-1至3-4和对比例3-1至3-3的润湿剂组合物，须经下列感官测试，由此得到的结果示于表10。

(感官测试)

使用了各种组合物的皮肤的光滑度、湿度和粘度通过20人测试。每项参考根据下述三级基准记分，并计算平均分。

(1) 光滑度

3, 非常光滑; 2, 相当光滑; 1, 不光滑。

(2) 湿度

3, 湿度很好; 2, 一般湿; 1, 不湿。

(3) 粘着度

3, 不粘; 2, 轻微地粘; 1, 非常粘。

表 1 0 实施例3 -1 至3 -4 和对比例3 -1 至3 -3 的测定结果

	光滑性	湿度	粘着性
实施例3-1	2.5	2.7	2.8
对比例3-1	2.1	1.8	2.8
实施例3-2	2.6	2.8	2.8
对比例3-2	2.0	2.0	2.7
实施例3-3	2.6	2.8	2.7
对比例3-3	2.4	2.3	2.5
实施例3-4	2.8	2.8	2.7

[4] 涉及清洁组合物用途的实施例

根据本发明的聚天冬氨酸衍生物作为清洁组合物的用途参照下列实施例进行说明。

[制备实施例4 -1]

具有的分子量是80000的PSI 15 g 在室温下溶于50 g 的DMF中, 且7.2 g 的正十二烷胺滴加其中。产出的混合物在60 °C搅拌状态下反应4 小时。反应完成后, 12 g 的N, N -二甲基 -1, 3 -丙二胺滴加进来, 在室温下反应再继续进行4 小时。反应混合物倒入200 ml 搅拌的丙酮中。产品过滤出来, 清洗且干燥以获得31 g 的聚合物。接着15 g 的这种聚合物溶于100 ml 的乙醇中, 含8.1 g 一氯代乙酸钾的100 ml 乙醇溶液滴加其中。产出的混合物在氮气流中回流反应6 小时。反应完成之后, 反应混合物浓缩至约70 ml, 且过滤以除去沉淀物。滤液倒入700 ml 搅拌的丙酮/正己烷 (8 : 2) 溶剂混合物中。该产品过滤出来, 清洗且干燥, 以获得17 g 产率为90 % 的具有两性离子聚天冬氨酸衍生物。

[制备实施例4 -2]

除了使用7.1 g 的正十八烷胺代替正十二烷胺以外, 重复制备实施例4 -1 的方法。从而获得18 g 产率94 % 具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物。

[制备实施例4 -3]

除了使用10 g N, N -二甲基 -1, 2 -乙二胺代替N, N -二甲基 -1, 3 -丙二胺外, 重复制备实施例4 -1 的方法。从而获得17 g 产率是88 % 具有两性离子的聚天冬氨酸衍生物。

[实施例4 -1]

制备一种香波组合物, 用2.0 wt % 由制备实施例4 -1 获得的聚天冬氨酸衍生物, 8.0 wt % 聚氧乙烯 (添加20 mol) 月桂基醚硫酸钠, 3.0 wt % 的三乙醇胺肉豆蔻酸酯, 2.0 wt % 的可可油脂肪酸乙二醇酰胺, 5.0 wt % 的甘油, 1.0 wt % 的二甘醇二硬脂酸酯, 适量的香料和防腐剂及平衡量的纯净水制备得到。

[实施例4 -2]

制备一种溶液, 用5.0 wt % 由制备实施例4 -1 获得的聚天冬氨酸衍生物, 4.0 wt % 聚氧乙烯 (添加20 mol) 月桂基醚硫酸钠盐, 8.0 w

t %的N-可可基甲基牛磺酸钠盐, 5.0 wt %的三乙醇胺月桂酸酯。5.0 wt %的可可油脂肪酸二乙醇酰胺, 3.0 wt %的甘油, 适量的颜料和防腐剂, 及平衡量的纯净水制备得到。

[实施例4-3]

制备一种洁面泡沫剂, 是用3.0 wt %由制备实施例4-2获得的聚天冬氨酸衍生物, 8.0 wt %的N-肉豆蔻酰谷氨酸钠, 10.0 wt %单肉豆蔻基磷酸钠, 8.0 wt %的肉豆蔻酸, 6.0 wt %的硬脂酸, 4.0 wt %的氢氧化钾, 3.0 wt %的月桂酸二乙醇酰胺, 10.0 wt %的甘油, 适量香料和防腐剂, 及平衡量的纯净水制备得到的。

[实施例4-4]

制备一种厨房清洁剂, 是用5.0 wt %由制备实施例4-3获得的聚天冬氨酸衍生物, 15.0 wt %聚氧乙烯(添加20 mol)月桂基醚硫酸钠盐, 4.0 wt %的可可油脂肪酸乙二醇酰胺, 0.1 wt %羟苯甲酸甲酯, 适量的香料和防腐剂, 及平衡量的纯净水制备得到的。

[对比例4-1]

制备一种香波组合物, 除了聚天冬氨酸衍生物没有使用, 以及加进使用量的10.0 wt %的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠盐外, 采用实施例4-1所述的同样方法制备。

[对比例4-2]

制备一种浴液, 除了不使用聚天冬氨酸衍生物以及添加的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠盐添加量为9.0 wt %外, 采用实施例4-2所述的同样方法制备。

[对比例4-3]

制备一种洁面泡沫剂, 除了聚天冬氨酸衍生物没有添加外, 采用实施例4-3所述的同样方法制备。

[对比例4-4]

制备一种厨房清洁剂, 除了不添加聚天冬氨酸衍生物外, 采用实施例4-4所述的同样方法制备。

实施例4-1至4-4和对比例4-1至4-4的清洁组合物根据下述方法进行测定, 由此获得的结果示于表11。

(1) 对皮肤的刺激

根据D r a z e 方法 (OECD 指南, No.404), 各个组合物用3只白兔进行测试。具有活性成份浓度为5 wt %的溶液施用于白兔。在预定的时间期限之后, 对皮肤进行观察并打分。这种D r a z e 分数的评定根据下列四等级系统。

- ◎ 最小;
- 温和;
- △ 中等;
- × 严重;

(2) 分散能力

每种组合物保存在25 °C条件下一个月之后, 观察其外观, 进行如下评分:

- 组合物保持均匀分散;
- △ 产生少量沉淀物;
- × 产生大量沉淀物;

(3) 泡沫质量

20 ml 的具有活性成份浓度3 wt %的各组合物水溶液放入带塞子的50 ml 样品瓶中。塞紧瓶塞之后剧烈振荡20次, 观察产生的泡沫并进行如下评分:

- 泡沫细腻且呈奶油状;
- △ 泡沫细度中等;
- × 泡沫细度差。

(4) 感觉

1 g 的各组合物放于手上, 用水洗掉。它的感觉进行如下评分:

- 非常光滑
- △ 光滑感有些变差
- × 不光滑

表 1 1 实施例4 -1 至4 -4 和对比例4 -1 至4 -4 的测定结果

	对皮肤的刺激	分散能力	泡沫质量	感觉
实施例4-1	◎	○	○	○
实施例4-2	◎	○	○	○
实施例4-3	◎	○	○	○
实施例4-4	◎	○	○	○
对比例4-1	○	△	△	△
对比例4-2	○	△	△	×
对比例4-3	○	○	○	△
对比例4-4	△	○	△	×

[5] 涉及美发喷雾组合物的应用

根据本发明的聚天冬氨酸衍生物作为美发喷雾组合物的用途参照如下实施例进行说明。

[制备实施例5-1] (聚天冬氨酸衍生物BL25的制备)

BL25用制备实施例2-1所述的同样方法制备而获得。然后,得到的BL25白粉末溶于纯净的水/乙醇(3:7)溶剂混合物,得到浓度是30%。由此获得BL25的溶液。

[制备实施例5-2] (聚天冬氨酸衍生物BL40的制备)

BL40用作实施例2-2所述的同样方法制备而得到。然后采用制备实施例5-1所述同样的方法得到BL40的溶液(溶于乙醇)。

[制备实施例5-3] (聚天冬氨酸衍生物BS20的制备)

BS20是用制备实施例2-3所述的同样方法制备而得到的。然后用制备实施例5-1所述的同样方法获得BS20的溶液[溶于纯净水/乙醇(3:7)]。

[制备实施例5-4] (聚天冬氨酸衍生物BS15/L10的制备)

除了用十八烷酯胺代替正十二烷基胺首先反应,其用量基于PSI的酰亚胺环是15mol%,然后十二烷基胺参与反应,其用量基于PSI的酰亚胺环是10mol%外,重复制备实施例5-1的方法。然后具有约75mol%的甜菜碱,约15mol%的十八烷酰基和约10mol%的月桂基的聚天冬氨酸衍生物被制备出来。这种聚合物下文简称BS15/L10。接着采用制备实施例5-1所述同样方法得到BS15/L10(溶于乙醇)溶液。

[制备实施例5-5] (聚天冬氨酸衍生物BT的制备)

BT是采用制备实施例2-4所述的同样方法得到的。然后,采用制备实施例5-1所述同样方法得到BT(溶于纯净水/乙醇(3:7))溶液。

[实施例5-1]

50g由制备实施例5-1得到的聚天冬氨酸衍生物BL25溶液及22g的脱水乙醇放入玻璃压力喷雾瓶中。然后,20g含有重量比为20:50:30的丙烷、正丁烷和异丁烷的混合物的推进剂在加压情况下加入该喷雾瓶中,得到喷雾样品。

[实施例5-2至5-5]

采用实施例5 -1 所述的同样方法得到喷雾样品, 除了依据表1 2 对喷雾配方进行修改以外。

[对比例5 -1]

除了G a n t r e z E Z -2 2 5 (一种由美国I S P 出售的阴离子聚合物, 用2 0 %理论量的氨甲基丙醇中和用作活性成份的, 浓度5 0 %的乙醇溶液) 作为一种广泛使用的阴离子市售产品而被采用, 以及依据表1 2 对喷雾配方的更改外, 采用实施例5 -1 所述的同样方法得到喷雾样品。

[对比例5 -2]

除了A m p h o m e r (一种由美国G A F 公司出售的含两性离子的聚合物; 用9 5 %理论值的氨甲基丙醇中和后使用) 作为一种广泛使用的两性离子型商品而被采用, 以及依据表1 2 对喷雾配方的更改外, 采用实施例5 -1 所述的同样方法得到喷雾产品。

[对比例5 -3]

除了Y u k a f o r m e r A m -7 5 (由M i t s u b i s h i C h e m i c a l C o . , L t d 制造) 作为广泛使用的两性离子型商品而被采用, 以及依据表1 2 对喷雾配方的更改外, 采用实施例5 -1 所述的同样方法制得喷雾产品。

实施例5 -1 至5 -5 和对比例5 -1 至5 -3 的美发喷雾组合物根据前述和下述方法进行测定。由此得到的结果示于表1 3 。

(1) 可洗性

前述玻璃板浸入含0 .5 w t %的市售香波的热水中。一分钟后, 膜的溶解度进行如下评分:

- 膜被溶解;
- △ 只是膜的表面被溶解;
- × 膜不被溶解。

(2) 膜的平滑度

每种喷雾样品对一个玻璃板喷雾3 秒钟。之后, 该玻璃板置于大气压、2 0 °C和相对湿度6 0 %的条件下一天, 得到的膜通过肉眼观察和触觉感觉进行测定, 评分如下所述进行:

- 光滑;
- × 不光滑;

(3) 膜硬度

前述玻璃板根据J I S 5 4 0 0 进行试验, 以测定膜的铅笔硬度。如此测量的铅笔硬度进行如下评分:

- F 或更低;
- △ 2 H 至H;
- × 3 H 或更高。

(4) 定形能力

2 3 c m 长的直发用0 .2 5 w t % 的月桂基硫酸钠清洗并干燥之后。将由此得到的2 g 样品捆成束。每个发束用喷雾样品喷1 0 秒钟, 绕制一个直径1 .2 c m 的发卷并干燥。然后, 将该发束悬挂于大气压3 0 °C, 相对湿度9 0 % 的条件下的环境中。5 小时之后, 根据前述公式计算卷发保持度。并且行如下评分:

- 卷发保持度在7 0 % 以上;
- △ 卷发保持度从5 0 % 至小于7 0 % ;
- × 卷发保持度小于5 0 % 。

表 1 2 实施例5 -1 至5 -5 和对比例5 -1 至5 -3

	喷雾配方 (wt.%)			
	(A) 含两性离子树脂 (作为活性成分)		(B) 稀释溶剂(乙 醇/和乙醇)	(C) 推进剂
实施例5-1	BL25	5	55	40
实施例5-2	BL40	3	57	40
实施例5-3	BS20	3	57	40
实施例5-4	BS15/L10	3	57	40
实施例5-5	BT	8	52	40
对比例5-1	Gantrez	3	57	40
对比例5-2	Amphomer	3	57	40
对比例5-3	Yukaformer AM-75	3	57	40

表 1 3 实施例5 -1 至5 -5 和对比例5 -1 至5 -3 的测定结果

性能							
	膜			头发定型能力	剥落	光泽	感觉
	可洗性	光滑度	硬度				
实施例5-1	○	○	○	△	○	○	○
实施例5-2	○	○	○	○	○	○	○
实施例5-3	○	○	○	○	○	○	○
实施例5-4	○	○	○	○	○	○	○
实施例5-5	○	○	○	△	○	△	○
对比例5-1	×	○	×	○	×	△	×
对比例5-2	×	○	×	○	×	△	×
对比例5-3	×	○	△	○	○	○	△

[6] 涉及美发树脂组合物用途的实施例

根据本发明的聚天冬氨酸衍生物作为美发树脂组合物的用途参照下列实施例进行说明。

[制备实施例6-1] (聚天冬氨酸衍生物BL25的制备)

BL25是采用制备实施例2-1中所述的同样方法制备而获得的。然后,得到的BL25的白色粉末溶于纯净的水/乙醇(3:7)溶剂混合物中,以得到30%的浓度。由此获得BL25的溶液。

[制备实施例6-2] (聚天冬氨酸衍生物BL40的制备)

BL40是采用制备实施例2-2中所述的同样方法制备而获得的。然后,采用制备实施例6-1中所述的同样方法得到BL40的溶液(溶于乙醇)。

[制备实施例6-3] (聚天冬氨酸衍生物BS20的制备)

BS20是采用制备实施例2-3中所述的同样方法制备而获得的。然后,采用制备实施例6-1中所述的同样方法得到BS20的溶液(溶于纯净水/乙醇(3:7)混合溶液中)。

[制备实施例6-4] (聚天冬氨酸衍生物BS15/L10的制备)

BS15/L10是采用制备实施例5-3中所述的同样方法制备而获得的。然后,采用制备实施例6-1中所述的同样方法得到BS15/L10的溶液(溶于乙醇)。

[制备实施例6-5] (聚天冬氨酸衍生物BT的制备)

BT是采用制备实施例2-4中所述的同样方法制备得到的。然后,采用制备实施例6-1中所述同样方法得到BT溶液(溶于纯净水/乙醇(3:7)的混合溶剂中)。

[实施例6-1]

5g的由制备实施例6-1得到的聚天冬氨酸衍生物BL25溶液用乙醇稀释,得到一种喷雾样品。

[实施例6-2至6-5]

除了用作活性成份的含两性离子树脂的量和类型依据表14进行变更以外,采用实施例6-1所述的同样方法得到各种喷雾样品。

[实施例6-6至6-7]

除了作为活性成份的含两性离子树脂的量如表14所示发生巨大变化外,

采用实施例6 -1 所述同样方法得到各种喷雾样品。

[对比例6 -1]

G a n t r e z E S -2 2 5 (由美国G A F 公司出售的阴离子聚合物) 一种广泛使用的商品, 用2 0 %的理论值的氨基甲基丙醇中和。接着用乙醇稀释得到一种喷雾样品。

[对比例6 -2]

A m p h o m e r (由美国N a t i o n a l S t a r c h .C o . 出售的一种两性聚合物) 一种广泛使用的商品, 用9 5 %理论值的氨基甲基丙醇中和, 接着用乙醇稀释得到一种喷雾样品。

[对比例6 -3]

Y u k a f o r m e r A M -7 5 (由M i t s u b i s h i C h e m i c a l C o . L t d 出售的一种两性聚合物) 一种广泛使用的商品, 用乙醇稀释得到一种喷雾样品。

实施例6 -1 至6 -7 和对比例6 -1 至6 -3 的美发树脂组合物根据前述和下述方法进行测定。由此得到的结果示于表1 4 。

(1) 喷雾图形

每种喷雾样品装入储气筒型的泵中, 从3 0 c m 的距离处向热敏纸喷射一次。根据热敏纸上色彩显示的状态, 对产生的喷雾图形进行评分。

- 喷雾微滴细小且均匀
- △ 喷雾微滴较粗且较不均匀, 喷雾范围小, 且在中心区的密度稍微高些。
- × 喷雾微滴既粗且不均匀, 喷雾范围小且中心区的密度较高。

(2) 阻塞

每种喷雾样品装入储气筒型泵中, 一天喷射三次。当泵放置3 天后, 再次喷射, 阻塞存在或不存在根据下述情况评定:

- 阀门没被阻塞;
- × 阀门被阻塞。

表 1 4 实施例6 -1 至6 -7 和对比例6 -1 至6 -3 的测定结果

		活性成份		喷雾性能		膜性能			美发性能			
		种类	wt. %	图形	阻塞	可洗性	光滑度	硬度	定型能力	剥落	光泽	感觉
实 施 例	6-1	BL25	5	○	○	○	○	○	△	○	○	○
	6-2	BL40	3	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	6-3	BS20	3	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	6-4	BS15/ L10	3	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	6-5	BT	8	○	○	○	○	○	△	○	○	○
	6-6	BL40	25	△	△	△	○	○	○	×	○	△
	6-7	BS15/ L10	0.5	○	○	○	○	○	×	○	△	○
对 比 例	6-1	Gant -rez ES-25	3	△	×	×	○	×	×	×	△	×
	6-2	Ampho -mer	3	○	×	×	○	×	×	×	△	×
	6-3	Yuka- former AM-75	3	○	×	×	○	△	○	△	○	○

[7]涉及染发组合物用途的实施例

[制备实施例7-1] (聚天冬氨酸衍生物BL25的制备)

BL25是采用制备实施例2-1中所述同样方法制备而得到的。

[制备实施例7-2] (聚聚天冬氨酸衍生物BL40的制备)

BL40是采用制备实施例2-2中所述同样方法制备而得到的。

[制备实施例7-3] (聚天冬氨酸衍生物BS20的制备)

BS20是采用制备实施例2-3中所述同样方法制备而得到的。

[制备实施例7-4] (聚天冬氨酸衍生物BT的制备)

BT采用制备实施例2-4中所述同样方法制备而得到的。

[实施例7-1]

由制备实施例7-1中制备的聚天冬氨酸衍生物BL25 5g,溶于9.2克纯净水/乙醇(1:1)溶剂混合物中。添加3g碳黑作为颜料,之后,得到混合物经过搅拌,掺和好后得到一种染发组合物。

[实施例7-2]

2g的由制备实施例7-2制备得到的聚天冬氨酸衍生物BL40,溶于9.7g的纯净水/乙醇(1:1)溶剂混合物中。在添加1g的碳黑作为颜料之后,得到的混合物经搅拌,掺和好后得到一种染发组合物。

[实施例7-3]

3g的由制备实施例7-3制备得到的聚天冬氨酸衍生物BS20溶于9.7g的纯净水/乙醇(1:1)溶剂混合物中。在添加了0.5g的碳黑作为颜料之后,得到的混合物经搅拌,掺和好后得到一种染发组合物。

[实施例7-4]

10g的由制备实施例7-4制备得到的聚天冬氨酸衍生物BT溶于9.7g的纯净水/乙醇(1:1)溶剂混合物中。添加1g碳黑作为颜料之后,得到的混合物经搅拌和掺和好后得到一种染发组合物。

[对比例7-1]

7g的市售Diahold (Mitsubishi Chemical Co., Ltd产品)的商品名;一种50%的丙烯酸聚合物乙醇溶液)是公知的用作美发的阴离子树脂,它代替聚天冬氨酸衍生物溶于9.3g的纯净水/乙醇(1:1)溶剂混合物。添加0.5g的碳黑作为颜料之后,得到的混合

物经搅拌掺和好后得到一种染发组合物。

[对比例7 -2]

5.0 g 的聚乙烯基吡咯烷酮作为公知的用于美发的非离子树脂代替聚天冬氨酸衍生物溶于9.2 g 的纯净水中。在添加3 g 的碳黑作为颜料之后,得到的混合物经搅拌掺和好后得到一种染发组合物。

[对比例7 -3]

5 g 的市售MERQUAT (Merck & Co., Ltd 产品的商品名; 40%的氯化二烯丙基二甲基铵聚合物水溶液) 作为公知的用于美发的阳离子树脂溶于9.4 g 的纯净水中。在添加1 g 的碳黑作为颜料之后,得到的混合物经搅拌,掺和好后得到一种染发组合物。

实施例7 -1 至7 -4 和对比例7 -1 至7 -3 的染发组合物根据前述和下述方法进行测定。由此得到结果示于表1.5 和1.6 。

(1) 染色特性和头发光泽

用每种组合物染色的头发用卷发保持度测定的同样方法进行卷发处理。通过观察上述卷发,染色程度和头发光泽根据下述情况进行评定。

- 头发染色情况好且有良好光泽;
- △ 头发染色情况好,但有相当差的光泽;
- × 头发染色情况不好,且具有差的光泽。

表 1 5 实施例7 -1 至7 -4

		实施例		7-1	7-2	7-3	7-4
组	(A)	聚天冬氨酸 衍生物 (g)		BL25 (5.0)	BL40 (2.0)	BL20 (3.0)	BT (10.0)
	(B)	颜料(g)		碳 BL(3.0)	碳 BL(1.0)	碳 BL(0.5)	碳 BL(1.0)
	(C)	溶剂	纯水	46.0	48.5	48.5	44.5
(g)		乙醇	46.0	48.5	48.5	44.5	
结 果	卷发保持力		○	○	○	○	
	表面剥落		○	○	○	○	
	光泽		○	○	○	○	
综合评定			○	○	○	○	

表 1 6 比较例7 -1 至7 -3

		实施例		7-1	7-2	7-3
组	(A)	聚天冬氨酸 衍生物 (g)		HR-200 (7.0)	PVPK-30 (5.0)	MERQUAT (0.0)
	(B)	颜料(g)		碳 BL(0.5)	碳 BL(3.0)	碳 BL(1.0)
	成	(C)	溶剂	纯水	46.5	92.0
(g)			乙醇	46.5	0	0
结 果	卷发保持力			△	×	×
	表面剥落			△	×	○
	光泽			×	×	×
综合评定				×	×	×