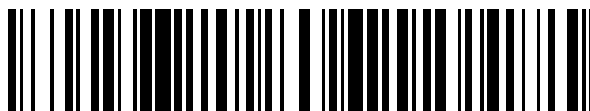


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 566**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/49** (2006.01)

**A61Q 5/06** (2006.01)

**C09B 69/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2011 PCT/EP2011/070234**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2012 WO12066028**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2011 E 11826197 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2640349**

54 Título: **Tinte directo aniónico que tiene un contraión de tetraalquilamonio, composición colorante que lo comprende y método para teñir fibras queratinosas partiendo de estos tintes**

30 Prioridad:

**18.11.2010 FR 1059475**  
**01.12.2010 US 418493 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.05.2018**

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)**  
**14, rue Royale**  
**75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**GREAVES, ANDREW**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 669 566 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tinte directo aniónico que tiene un contraión de tetraalquilamonio, composición colorante que lo comprende y método para teñir fibras queratinosas partiendo de estos tintes

La invención se refiere a la tinción de fibras queratinosas humanas usando tintes directos aniónicos que tienen un contraión de tetraalquilamonio.

Se conoce la tinción de las fibras queratinosas, en particular el cabello, por tinción directa. El método usado convencionalmente en la tinción directa consiste en aplicar, a las fibras queratinosas, tintes directos, que son moléculas coloreadas y colorantes que tienen afinidad por las fibras, permitirles difundir y después aclarar las fibras.

Los tintes directos que se usan convencionalmente son, por ejemplo, tintes del tipo de nitrobenzeno, tintes de antraquinona, nitropiridinas o tintes del tipo de azo, xanteno, acridina, azina o triarilmetano. Estos tintes pueden ser aniónicos, catiónicos o neutros. Se sabe que los tintes aniónicos o "tintes ácidos" no son duraderos sobre las fibras queratinosas y tienen una baja potencia de coloración. Además, se absorben fácilmente por la piel como el cabello, lo que tiene el efecto de colorear el cuero cabelludo cuando se tiñe el cabello. Por estas razones, los tintes aniónicos no se usan en grandes proporciones como tinte para teñir el cabello (véase, por ejemplo, Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology - "Hair Preparation", pt. 4, pág. 18; publicado en línea el 18 de septiembre de 2009, DOI: 10.1002/0471238961.0801091816150812.a01.pub2; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Hair Preparation", pt. 5.2.3, pág. 21; publicado en línea: 15 de julio de 2006, DOI: 10.1002/14356007.a12\_571.pub2).

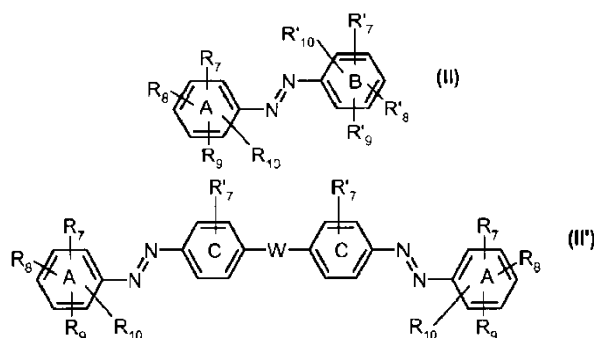
El objetivo de la presente invención es proporcionar tintes novedosos para fibras queratinosas humanas, tales como el cabello, que muestren propiedades de tinción mejoradas, en particular una coloración del cabello que sea potente, cromática y/o duradera con respecto a ataques externos, en particular, a las operaciones de lavado con champú, sin causar excesiva tinción del cuero cabelludo. La invención también está dirigida a la fabricación de tintes para el cabello disponibles con una baja selectividad de coloración entre la raíz y la punta, que no dañen las fibras queratinosas, que no afecte de forma perjudicial a sus propiedades cosméticas y que produzca menos tinción de la piel.

El documento EP0553705 divulga una composición de tinte aniónico, donde dicho tinte aniónico tiene un contraión de amonio cuaternario que se usa para teñir poliamidas naturales y sintéticas.

El documento WO0038631 divulga un agente para teñir fibras de queratina que son derivados azo de naftalo aniónicos.

Estos objetivos se consiguen por la presente invención, de la que una cuestión es un método para teñir fibras queratinosas humanas, que consiste en aplicar, a dichas fibras, una composición que comprende uno o más tintes aniónicos elegidos de:

a) tintes azo de diarilo aniónicos de fórmula (II) o (II'):



en cuyas fórmulas (II) y (II'):

- R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R'<sub>7</sub>, R'<sub>8</sub>, R'<sub>9</sub> y R'<sub>10</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:
  - alquilo;
  - alcoxi, alquiltio;
  - hidroxilo, mercapto;
  - nitro, nitroso;
  - R<sup>q</sup>-C(X)-X', R<sup>q</sup>-X'-C(X)-, R<sup>q</sup>-X'-C(X)-X'', con R<sup>q</sup> representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilo; X, X' y X'', que son idénticos o diferentes, que representan un átomo de oxígeno o azufre o NR, con R

representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo;

-  $M^+(O)_2S(O)^-$ , con  $M^+$  representando un átomo de hidrógeno, o representando un contraión catiónico de amonio  $R_1R_2R_3R_4N^+$ ;

-  $M^+(O)CO^-$ , con  $M^+$  como se define anteriormente;

5 -  $R''-S(O)_2-$ , con  $R''$  representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo, (di)(alquil)amino o aril(alquil)amino;

-  $R'''-S(O)_2-X'$ , con  $R'''$  representando un grupo alquilo o un grupo arilo que está opcionalmente sustituido, y  $X'$  como se define anteriormente;

- (di)(alquil)amino;

10 - aril(alquil)amino, opcionalmente sustituido con uno o más grupos elegidos de i) nitro; ii) nitroso; iii)  $M^+(O)_2S(O)^-$  y iv) alcoxi, con  $M^+$  como se define anteriormente;

- heteroarilo opcionalmente sustituido;

- cicloalquilo; en particular ciclohexilo;

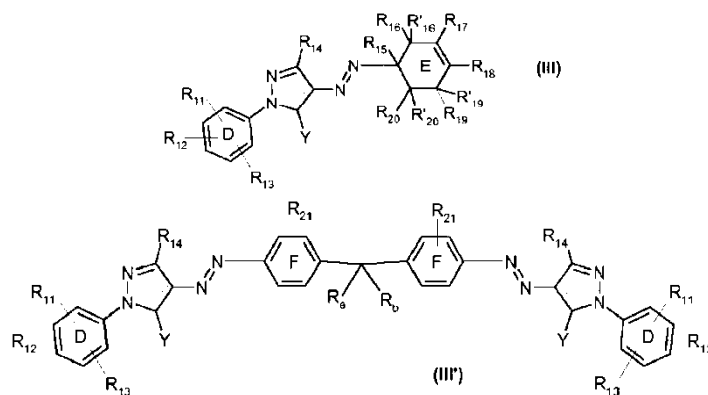
15 -  $Ar-N=N-$ , con  $Ar$  representando un grupo arilo opcionalmente sustituido; preferiblemente, un fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo,  $M^+(O)_2S(O)^-$  o fenilamino, con  $M^+$  como se define anteriormente;

- o también dos grupos contiguos,  $R_7$  con  $R_8$  o  $R_8$  con  $R_9$  o  $R_9$  con  $R_{10}$ , juntos forman un grupo benzo condensado A'; y  $R_7$  con  $R'_8$  o  $R'_8$  con  $R'_9$  o  $R'_9$  con  $R'_{10}$  juntos forman un grupo benzo condensado B'; con A' y B' opcionalmente sustituidos con uno o más grupos elegidos de i) nitro; ii) nitroso; iii)  $M^+(O)_2S(O)^-$ ; iv) hidroxilo; v) mercapto; vi) (di)(alquil)amino; vii)  $R^Q-C(X)-X'^-$ ; viii)  $R^Q-X'-C(X)-$ ; ix)  $R^Q-X'-C(X)-X''-$ ; x)  $Ar-N=N-$  y xi) aril(alquil)amino que está opcionalmente sustituido; con  $M^+$ ,  $R^Q$ , X, X', X'' y Ar como se definen anteriormente;

20 • **W** representa un enlace sigma  $\sigma$ , un átomo de oxígeno o azufre o un radical divalente i)  $-NR-$ , con R como se define anteriormente, o ii) metileno  $-C(R_a)(R_b)-$ , con  $R_a$  y  $R_b$ , que son idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo arilo, o también  $R_a$  y  $R_b$  forman, junto con el átomo de carbono que los porta, un espirocicloalquilo;

entendiéndose que las fórmulas (II) y (II') comprenden al menos un radical sulfonato  $R_1R_2R_3R_4N^+(O)_2S(O)^-$  o radical carboxilato  $R_1R_2R_3R_4N^+(O)C(O)^-$  en uno de los anillos A, A', B, B' o C;

30 b) tintes azo de pirazolona aniónicos de fórmulas (III) y (III'):



35 en cuyas fórmulas (III) y (III'):

•  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  y  $R_{13}$ , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo o un grupo  $M^+(O)_2S(O)^-$ , con  $M^+$  como se define anteriormente;

40 •  $R_{14}$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo  $M^+C(O)O^-$ , con  $M^+$  como se define anteriormente;

•  $R_{15}$  representa un átomo de hidrógeno;

•  $R_{16}$  representa un grupo oxo, en cuyo caso  $R'_{16}$  está ausente, o también  $R_{15}$  con  $R_{16}$  juntos forman un doble enlace;

45 •  $R_{17}$  y  $R_{18}$ , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:

-  $M^+(O)_2S(O)^-$ , con  $M^+$  como se define anteriormente;

-  $Ar-O-S(O)_2-$ , un grupo arilo opcionalmente sustituido; preferiblemente, un fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo;

•  $R_{19}$  y  $R_{20}$ , juntos forman un doble enlace o un grupo benzo opcionalmente sustituido D';

50 •  $R'_{16}$ ,  $R'_{19}$  y  $R'_{20}$ , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo hidroxilo;

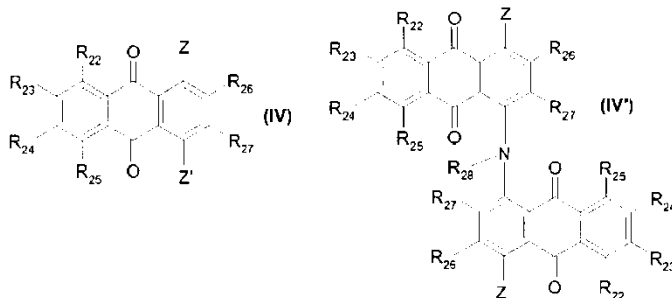
•  $R_{21}$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo alcoxi;

•  $R_a$  y  $R_b$ , que son idénticos o diferentes, son como se definen anteriormente; preferiblemente,  $R_a$  representa un átomo de hidrógeno y  $R_b$  representa un grupo arilo;

- **Y** representa un grupo hidroxilo o un grupo oxo;
- **- - -** representa un enlace sencillo cuando **Y** es un grupo oxo y representa un doble enlace cuando **Y** representa un grupo hidroxilo;

5 entendiéndose que las fórmulas (III) y (III') comprenden al menos un grupo sulfonato  $R_1R_2R_3R_4N^+(O)_2S(O)^-$  en uno de los anillos D o E o grupo carboxilato  $R_1R_2R_3R_4N^+(O)C(O)^-$ ,

c) tintes de antraquinona de fórmulas (IV) y (IV'):



10

en cuyas (IV) y (IV'):

- **R<sub>22</sub>, R<sub>23</sub>, R<sub>24</sub>, R<sub>25</sub>, R<sub>26</sub> y R<sub>27</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo elegido de:
  - alquilo;
  - hidroxilo, mercapto;
  - alcoxi, alquiltio;
  - ariloxi o ariltio opcionalmente sustituido;
  - aril(alquil)amino opcionalmente sustituido con uno o más grupos elegidos de alquilo y  $M^+(O)_2S(O)^-$ , con  $M^+$  como se define anteriormente;
  - (di)(alquil)amino;
  - (di)(hidroxialquil)amino;
  - $M^+(O)_2S(O)^-$ , con  $M^+$  como se define anteriormente;
- **Z'** representa un átomo de hidrógeno o un grupo  $NR_{28}R_{29}$  con  $R_{28}$  y  $R_{29}$ , que son idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:
  - alquilo;
  - (poli)hidroxialquilo, tal como hidroxietilo;
  - arilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos, particularmente i) alquilo, tal como metilo, *n*-dodecilo o *n*-butilo; ii)  $M^+(O)_2S(O)^-$ , con  $M^+$  como se define anteriormente; iii)  $R^q-C(X)-X'$ ,  $R^q-X'-C(X)-$  o  $R^q-X'-C(X)-X''$ , con  $R^q$ ,  $X$ ,  $X'$  y  $X''$  como se definen anteriormente;
  - cicloalquilo;
- **Z** representa un grupo elegido de hidroxilo y  $NR'_{28}R'_{29}$  con  $R'_{28}$  y  $R'_{29}$ , que son idénticos o diferentes, representando los mismos átomos o grupos que  $R_{28}$  y  $R_{29}$  como se define anteriormente;

35

entendiéndose que las fórmulas (IV) y (IV') comprenden al menos un grupo sulfonato  $R_1R_2R_3R_4N^+(O)_2S(O)^-$ ,

y

- **R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) lineal; preferiblemente, **R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>** son idénticos y más particularmente representan metilo, etilo, propilo o butilo.
  - cuando la parte aniónica del tinte directo aniónico comprende un grupo sulfonato o un

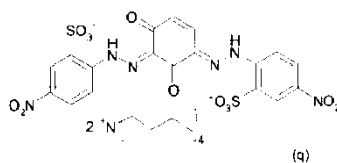
40

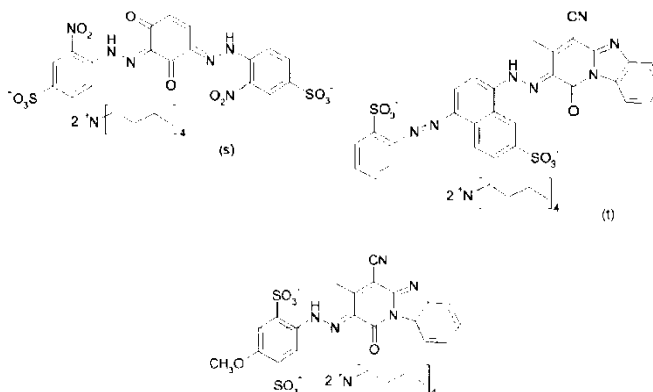
Otra cuestión de la invención es el uso de al menos un tinte aniónico de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') como se define anteriormente para teñir fibras queratinosas, tal como el cabello.

45 Otra cuestión de la invención es un método para teñir fibras queratinosas empleando uno o más tintes aniónicos de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') como se define anteriormente.

Otra cuestión de la invención es un tinte aniónico de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') de modo que los radicales **R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>** son idénticos y dicho tinte de fórmula (I) es:

50





5 Otra cuestión de la invención es una composición colorante que comprende, en un medio cosmético apropiado, al menos un tinte aniónico de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV').

10 Con los tintes de la invención, es posible mejorar las propiedades colorantes de los tintes aniónicos, en particular en términos de cromaticidad, potencia y durabilidad, replazando los contraiones catiónicos "convencionales", tales como cationes de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, por un catión orgánico del tipo tetraalquilamonio, que tiene una cadena C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tal como butilo.

15 Los tintes aniónicos de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') de acuerdo con la invención además son estables con respecto a agentes oxidantes y muestran una solubilidad satisfactoria en medios colorantes cosméticos.

Dentro del significado de la presente invención y salvo que se indique otra cosa:

20 • los radicales "arilo" o "heteroarilo" o la parte arilo o heteroarilo de un radical puede sustituirse con al menos un sustituyente portado por un átomo de carbono, elegido de:

- un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, opcionalmente sustituido con uno o más radicales elegidos de hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poli)hidroxialcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, radicales acilamino o amino sustituido, estando sustituido el radical amino sustituido con dos radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> idénticos o diferentes que portan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo o siendo posible que los dos radicales formen, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado de 5 a 7 miembros, preferiblemente de 5 o 6 miembros, que está opcionalmente sustituido y que opcionalmente comprende otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno;
- un átomo de halógeno, tal como cloro, flúor o bromo;
- un grupo hidroxilo;
- un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
- un radical (poli)hidroxialcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;
- un radical amino;
- un radical nitro;
- un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros;
- un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferiblemente un radical imidazolio, que está opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), preferiblemente un radical metilo;
- un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> idénticos o diferentes que opcionalmente portan al menos:
  - i) un grupo hidroxilo,
  - ii) un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> que están opcionalmente sustituidos, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado que está opcionalmente sustituido y que opcionalmente comprende al menos otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno,
- un radical acilamino (-NR-C(O)R'), en que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
- un radical carbamoilo ((R)<sub>2</sub>N-C(O)-), en que los radicales R, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo;
- un radical ácido carboxílico o éster (-O-C(O)R' o -C(O)OR'), en que el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
- siendo posible que el radical carboxilo esté en forma ácida o de sal (preferiblemente de sal con un metal alcalino o un amonio sustituido o sin sustituir);
- un radical alquilsulfonilamino (R'SO<sub>2</sub>-NR-), en que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un radical fenilo;

- un radical aminosulfonilo ((R)<sub>2</sub>N-SO<sub>2</sub>-), en que los radicales R, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo,
  - un grupo ciano (CN);
  - un grupo (poli)haloalquilo, preferiblemente trifluorometilo (CF<sub>3</sub>);
- 5 • la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede sustituirse con al menos un sustituyente portado por un átomo de carbono, elegido de los siguientes grupos:
- hidroxilo;
  - alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o (poli)hidroxialcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;
  - alquilcarbonilamino (RC(O)-NR<sup>1</sup>-), en que el radical R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o un radical amino sustituido con dos grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> idénticos o diferentes que portan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado que está opcionalmente sustituido y que opcionalmente comprende al menos otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno;
- 10
- alquilcarboniloxi (RC(O)-O-), en que el radical R es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un radical amino sustituido con dos grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> idénticos o diferentes que portan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado que está opcionalmente sustituido y que opcionalmente comprende al menos otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno;
- 15
- alcoxicarbonilo (RO-C(O)-), en que el radical R es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un radical amino sustituido con dos grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> idénticos o diferentes que portan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado que está opcionalmente sustituido y que opcionalmente comprende al menos otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno;
- 20
- 25 - un radical cíclico o heterocíclico o una parte no aromática de un radical arilo o heteroarilo también puede estar sustituida con uno o más grupos oxo;
- un radical "arilo" representa un grupo monocíclico o policíclico condensado o no condensado que comprende de 6 a 22 átomos de carbono, al menos un anillo de los cuales es aromático; en particular, el radical arilo es un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo y más preferiblemente fenilo;
- 30
- un radical "heteroarilo" representa un grupo monocíclico o policíclico condensado o no condensado que comprende de 5 a 22 miembros en el anillo y de 1 a 6 heteroátomos elegidos de átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, al menos un anillo de los cuales es aromático; preferiblemente, un radical heteroarilo se elige de acridinilo, bencimidazolilo, benzobistriazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridinilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridinilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenazinilo, fenooxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazolotriazolilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazolimidazolilo, tiopirililo, triazolilo y xantilo y su sal de amonio;
- 35
- 40
- un radical "cíclico" es un radical "cicloalquilo", es decir, un radical monocíclico o no aromático condensado o no condensado que comprende de 5 a 22 átomos de carbono y que puede comprender de una a varias insaturaciones, tal como ciclohexilo o ciclopentilo;
- 45
- un radical "heterocíclico" es un radical monocíclico o policíclico condensado o no condensado que comprende de 5 a 22 miembros en el anillo y que comprende de 1 a 6 heteroátomos elegidos de átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, morfolinilo, tiomorfolinilo, piperidinilo, piperazinilo, pirrolidinilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotiofenilo, azepanilo, tioazepanilo; preferiblemente pirrolidinilo y morfolino;
- 50
- un radical "alquilo" es un radical hidrocarburo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y en particular C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tal como metilo o etilo;
- un radical "alqueno" es un radical hidrocarburo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado que comprende uno o más dobles enlaces conjugados o no conjugados, en particular, un radical hidrocarburo C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> que comprende uno, dos o tres dobles enlaces, preferiblemente un único doble enlace;
- 55
- la expresión "opcionalmente sustituido" asignada al radical alquilo implica que dicho radical alquilo puede estar sustituido con uno o más radicales elegidos de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, iii) acilamino, iv) amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> idénticos o diferentes, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno que los porta, un heterociclo de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno;
- 60
- un radical "alcoxi" es un radical alquil-oxi o alquil-O- para el que el radical alquilo es un radical hidrocarburo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y en particular C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tal como metoxi o etoxi y, cuando el grupo alcoxi está opcionalmente sustituido, esto implica que el grupo alquilo está opcionalmente sustituido como se define
- 65

anteriormente;

- un radical "(poli)haloalquilo" es un radical "alquilo" como se define anteriormente en que uno o más átomos de hidrógeno están sustituidos o remplazados por uno o más átomos de halógeno, tales como átomos de flúor, cloro o bromo; puede hacerse mención como polihaloalquilo, del grupo trifluorometilo;

- un radical "alquiltio" es un radical alquil-S- para el que el radical alquilo es un radical hidrocarburo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y en particular C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tal como metiltio o etiltio y, cuando el grupo alquiltio está opcionalmente sustituido, esto implica que el grupo alquilo está opcionalmente sustituido como se define anteriormente;

- un contraión catiónico es orgánico o inorgánico preferiblemente elegido de cationes inorgánicos de metal alcalino o metal alcalinotérreo, tales como Na, Mg, K y Ca, y cationes orgánicos, tales como amonio NH<sub>4</sub><sup>+</sup>;

- cuando se emplea la expresión "al menos uno", esta implica "uno o más".

Además, salvo que se indique otra cosa, los límites de delimitan la amplitud de un intervalo de valores están incluidos dentro de este intervalo de valores.

De acuerdo con la presente invención, se entiende que el término "tinte" significa un compuesto que tiene la capacidad de teñir y que se proporciona como un compuesto coloreado observable a simple vista, es decir, que absorbe la luz a una longitud de onda incluida en la radiación UV y visible, a una longitud de onda λ<sub>abs</sub> entre 250 y 800 nm, particularmente en el espectro visible entre 400 y 700 nm.

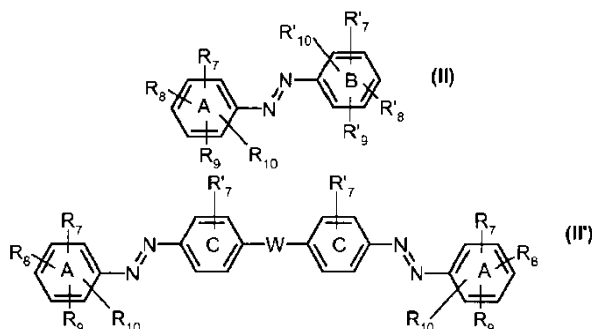
*I. Tintes de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV')*

De acuerdo con una forma específica de la invención, el contraión de amonio del tinte de fórmula (I) de la invención es tal que los radicales **R<sub>1</sub>**, **R<sub>2</sub>**, **R<sub>3</sub>** y **R<sub>4</sub>** son idénticos.

De acuerdo con otra forma específica de la invención, **R<sub>1</sub>**, **R<sub>2</sub>**, **R<sub>3</sub>** y **R<sub>4</sub>** son idénticos y más particularmente representan un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) lineal, tal como metilo, etilo, propilo o butilo.

De acuerdo con la invención, los tintes son de las siguientes fórmulas (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV')

**a) tintes azo aniónicos de diarilo de fórmula (II) o (II'):**



en cuyas fórmulas (II) y (II'):

• **R<sub>7</sub>**, **R<sub>8</sub>**, **R<sub>9</sub>**, **R<sub>10</sub>**, **R'<sub>7</sub>**, **R'<sub>8</sub>**, **R'<sub>9</sub>** y **R'<sub>10</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:

- alquilo;

- alcoxi, alquiltio;

- hidroxilo, mercapto;

- nitro;

- R<sup>q</sup>-C(X)-X', R<sup>q</sup>-X'-C(X)-, R<sup>q</sup>-X'-C(X)-X'', con R<sup>q</sup> representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilo; X, X' y X'', que son idénticos o diferentes, representando un átomo de oxígeno o azufre o NR, con R representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo;

- M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente para M o representando un contraión catiónico R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup> como se define anteriormente;

- M<sup>+</sup>(O)CO<sup>-</sup>, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente;

- R''-S(O)<sub>2</sub><sup>-</sup>, con R'' representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo, (di)alquilamino o aril(alquil)amino; preferiblemente, un grupo fenilamino o fenilo;

- R'''-S(O)<sub>2</sub>-X', con R''' representando un grupo alquilo o un grupo arilo que está opcionalmente sustituido, y

X' como se define anteriormente;

- (di)(alquil)amino;

- aril(alquil)amino, opcionalmente sustituido con uno o más grupos elegidos de i) nitro; ii) nitroso; iii) M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O<sup>-</sup>)<sup>-</sup> y iv) alcoxi, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente;

- heteroarilo opcionalmente sustituido; preferiblemente, un grupo benzotiazolilo;

- cicloalquilo; en particular ciclohexilo;

- Ar-N=N-, con Ar representando un grupo arilo opcionalmente sustituido; preferiblemente, un fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo, M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O<sup>-</sup>)<sup>-</sup> o fenilamino;

- o también dos grupos contiguos, R<sub>7</sub> con R<sub>8</sub> o R<sub>8</sub> con R<sub>9</sub> o R<sub>9</sub> con R<sub>10</sub>, juntos forman un grupo benzo condensado A'; y R'<sub>7</sub> con R'<sub>8</sub> o R'<sub>8</sub> con R'<sub>9</sub> o R'<sub>9</sub> con R'<sub>10</sub> juntos forman un grupo benzo condensado B'; con A' y B' opcionalmente sustituidos con uno o más grupos elegidos de i) nitro; ii) nitroso; iii) M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O<sup>-</sup>)<sup>-</sup>; iv) hidroxilo; v) mercapto; vi) (di)(alquil)amino; vii) R<sup>o</sup>-C(X)-X'-; viii) R<sup>o</sup>-X'-C(X)-; ix) R<sup>o</sup>-X'-C(X)-X''-; x) Ar-N=N- y xi) aril(alquil)amino que está opcionalmente sustituido; con M<sup>+</sup>, R<sup>o</sup>, X, X', X'' y Ar como se definen anteriormente;

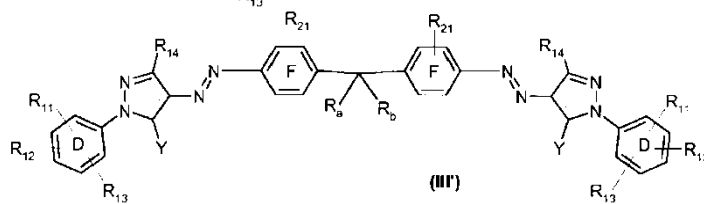
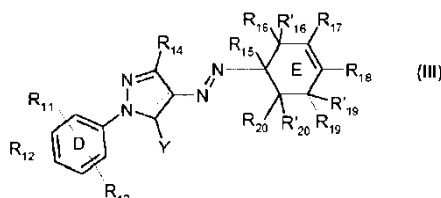
• W representa un enlace sigma σ, un átomo de oxígeno o azufre o un radical divalente i) -NR-, con R como se define anteriormente, o ii) metileno -C(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)-, con R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub>, que son idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo arilo, o también R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> forma, junto con el átomo de carbono que los porta, un espirocicloalquilo; preferiblemente, W representa un átomo de azufre o R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> juntos forman un ciclohexilo;

Entendiéndose que las fórmulas (II) y (II') comprenden al menos un radical sulfonato R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O<sup>-</sup>)<sup>-</sup> o radical carboxilato R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>(O)C(O<sup>-</sup>)<sup>-</sup> en uno de los anillos A, A', B, B' o C, con R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> como se definen anteriormente; preferiblemente, sulfonato o carboxilato de tetrabutilamonio.

Puede hacerse mención, como ejemplos de tintes de fórmula (II), de las sales de amonio derivadas de: Acid Red 1, Acid Red 4, Acid Red 13, Acid Red 14, Acid Red 18, Acid Red 27, Acid Red 32, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Red 37, Acid Red 40, Acid Red 41, Acid Red 42, Acid Red 44, Acid Red 68, Acid Red 73, Acid Red 135, Acid Red 138, Acid Red 184, Food Red 1, Food Red 13, Acid Orange 6, Acid Orange 7, Acid Orange 10, Acid Orange 19, Acid Orange 20, Acid Orange 24, Acid Yellow 9, Acid Yellow 36, Acid Yellow 199, Food Yellow 3, Acid Violet 7, Acid Violet 14, Acid Blue 113, Acid Blue 117, Acid Black 1, Acid Brown 4, Acid Brown 20, Acid Black 26, Acid Black 52, Food Black 1 y Food Black 2;

y puede hacerse mención, como ejemplos de tintes de fórmula (II'), de las sales de amonio derivadas: Acid Red 111, Acid Red 134 y Acid Yellow 38.

**b) tintes azo aniónicos de pirazolona de fórmulas (III) y (III'):**



en cuyas fórmulas (III) y (III'):

- R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo o un grupo M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O<sup>-</sup>)<sup>-</sup>, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente;
- R<sub>14</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo M<sup>+</sup>C(O)O<sup>-</sup>, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente;
- R<sub>15</sub> representa un átomo de hidrógeno;
- R<sub>16</sub> representa un grupo oxo, en cuyo caso R'<sub>16</sub> está ausente, o también R<sub>15</sub> con R<sub>16</sub> juntos forman un doble enlace;
- R<sub>17</sub> y R<sub>18</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:
  - M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O<sup>-</sup>)<sup>-</sup>, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente;
  - Ar-O-S(O)<sub>2</sub>-, con Ar representando un grupo arilo opcionalmente sustituido; preferiblemente, un fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo;
- R<sub>19</sub> y R<sub>20</sub>, juntos forman un doble enlace o un grupo benzo opcionalmente sustituido D';
- R'<sub>16</sub>, R'<sub>19</sub> y R'<sub>20</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo hidroxilo;
- R<sub>21</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo alcoxi;

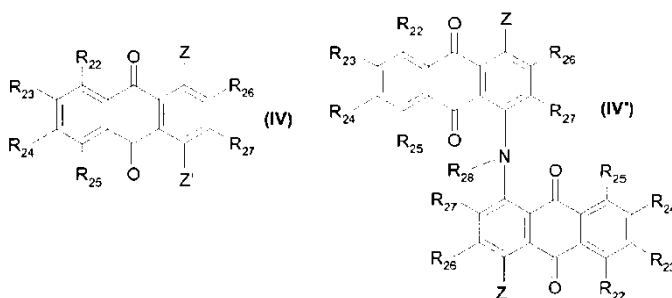


- **R<sub>a</sub>** y **R<sub>b</sub>**, que son idénticos o diferentes, son como se definen anteriormente; preferiblemente, **R<sub>a</sub>** representa un átomo de hidrógeno y **R<sub>b</sub>** representa un grupo arilo;
- **Y** representa un grupo hidroxilo o un grupo oxo;
- **----** representa un enlace sencillo cuando **Y** es un grupo oxo y representa un doble enlace cuando **Y** representa un grupo hidroxilo;

entendiéndose que las fórmulas (III) y (III') comprenden al menos un grupo sulfonato  $R_1R_2R_3R_4N^+(O)_2S(O)^-$  en uno de los anillos D o E o las fórmulas (III) y (III') comprenden al menos un grupo carboxilato  $R_1R_2R_3R_4N^+(O)C(O)^-$ , con **R<sub>1</sub>**, **R<sub>2</sub>**, **R<sub>3</sub>** y **R<sub>4</sub>** como se definen anteriormente; preferiblemente comprenden al menos un grupo sulfonato  $R_1R_2R_3R_4N^+(O)_2S(O)^-$  en uno de los anillos D o E y más particularmente sulfonato de tetrabutilamonio.

Puede mencionarse, como ejemplos de tintes de fórmula (III), de las sales de amonio derivadas de: Acid Red 195, Acid Yellow 23, Acid Yellow 27 y Acid Yellow 76, y puede hacerse mención, como ejemplos de tintes de fórmula (III'), de las sales derivadas: Acid Yellow 17.

**c) tintes de antraquinona de fórmulas (IV) y (IV'):**



en cuyas fórmulas (IV) y (IV'):

- **R<sub>22</sub>**, **R<sub>23</sub>**, **R<sub>24</sub>**, **R<sub>25</sub>**, **R<sub>26</sub>** y **R<sub>27</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo elegido de:
  - alquilo;
  - hidroxilo, mercapto;
  - alcoxi, alquiltio;
  - ariloxi o ariltio opcionalmente sustituido, preferiblemente sustituido con uno o más grupos elegidos de alquilo y  $M^+(O)_2S(O)^-$ , con **M<sup>+</sup>** como se define anteriormente;
  - aril(alquil)amino opcionalmente sustituido con uno o más grupos elegidos de alquilo y  $M^+(O)_2S(O)^-$ , con **M<sup>+</sup>** como se define anteriormente;
  - (di)(alquil)amino;
  - (di)(hidroxialquil)amino;
  - $M^+(O)_2S(O)^-$ , con **M<sup>+</sup>** como se define anteriormente;
- **Z'** representa un átomo de hidrógeno o un grupo  $NR_{28}R_{29}$  con **R<sub>28</sub>** y **R<sub>29</sub>**, que son idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:
  - alquilo;
  - (poli)hidroxialquilo, tal como hidroxietilo;
  - arilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos, particularmente i) alquilo, tal como metilo, *n*-dodecilo o *n*-butilo; ii)  $M^+(O)_2S(O)^-$ , con **M<sup>+</sup>** como se define anteriormente; iii)  $R^q-C(X)-X'$ ,  $R^q-X'-C(X)-$  o  $R^q-X'-C(X)-X''$ , con **R<sup>q</sup>**, **X**, **X'** y **X''** como se define anteriormente; preferiblemente, **R<sup>q</sup>** representa un grupo alquilo;
  - cicloalquilo; en particular ciclohexilo;
- **Z** representa un grupo elegido de hidroxilo y  $NR'_{28}R'_{29}$  con **R'<sub>28</sub>** y **R'<sub>29</sub>**, que son idénticos o diferentes, representando los mismos átomos o grupos que **R<sub>28</sub>** y **R<sub>29</sub>** como se definen anteriormente;

entendiéndose que las fórmulas (IV) y (IV') comprenden al menos un grupo sulfonato  $R_1R_2R_3R_4N^+(O)_2S(O)^-$ , con **R<sub>1</sub>**, **R<sub>2</sub>**, **R<sub>3</sub>** y **R<sub>4</sub>** como se definen anteriormente; preferiblemente, sulfonato tetrabutilamonio.

**R<sub>4</sub>** como se define anteriormente; preferiblemente sulfonato o carboxilato tetrabutilamonio.  $R_1R_2R_3R_4N^+(O)_2S(O)^-$ , con **R<sub>1</sub>**, **R<sub>2</sub>**, **R<sub>3</sub>** y **R<sub>4</sub>** como se definen anteriormente; preferiblemente

Más particularmente, los tintes de fórmulas (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') de uso en la invención se eligen de las sales de amonio derivadas de:

(C.I. 13015)	<b>Acid Yellow 9 / Food Yellow 2 (II)</b>
(C.I. 14780)	<b>Direct Red 45 / Food Red 13 (II)</b>
(C.I. 13711)	<b>Acid Black 52 (II)</b>
(C.I. 13065)	<b>Acid Yellow 36 (II)</b>

(C.I. 14700)	Ácido 1-hidroxi-2-(5'-sulfonato-2',4'-xililazo)naftaleno-4-sulfónico / <b>Food Red 1(II)</b>
(C.I. 14720)	<b>Acid Red 14</b> / Food Red 3 / Mordant Blue 79 (II)
(C.I. 14805)	Ácido 4-hidroxi-3-[(2-metoxi-5-nitrofenil)diaza]-6-(fenilamino)naftaleno-2-sulfónico / <b>Acid Brown 4 (II)</b>
(C.I. 15510)	<b>Acid Orange 7</b> / Pigment Orange 17 / Solvent Orange 49 (II)
(C.I. 15985)	<b>Food Yellow 3</b> / Pigment Yellow 104 (II)
(C.I. 16185)	<b>Acid Red 27</b> / Food Red 9 (II)
(C.I. 16230)	<b>Acid Orange 10</b> / Food Orange 4 (II)
(C.I. 16250)	<b>Acid Red 44 (II)</b>
(C.I. 17200)	<b>Acid Red 33</b> / Food Red 12 (II)
(C.I. 15685)	<b>Acid Red 184 (II)</b>
(C.I. 19125)	<b>Acid Violet 3 (II)</b>
(C.I. 18055)	Ácido 1-hidroxi-2-(4'-acetamidofenilazo)-8-acetamidonaftaleno-3,6-disulfónico / <b>Acid Violet 7</b> / Food Red 11(II)
(C.I. 18130)	<b>Acid Red 135 (II)</b>
(C.I. 19130)	<b>Acid Yellow 27(III)</b>
(C.I. 19140)	<b>Acid Yellow 23</b> / Food Yellow 4 (III)
(C.I. 20170)	Ácido 1,3-dihidroxi-2-(2'',4''-dimetilfenilazo)6-(4'-sulfonatofenilazo)-benceno / <b>Acid Orange 24 (II)</b>
(C.I. 20470)	Ácido 1-amino-2-(4'-nitrofenilazo)-7-fenilazo-8-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico / <b>Acid Black 1 (II)</b>
(C.I. 23266)	4'-(4-((4-metilfenil)sulfoniloxi)fenilazo)-2,2''-dimetil-4-(1-hidroxi-3,6-disulfonato-2-naftilazo)bifenilo / <b>Acid Red 111 (II')</b>
(C.I. 27755)	<b>Food Black 2 (II)</b>
(C.I. 28440)	1-(4'-sulfonatofenilazo)-4-(8-acetilamino-1-hidroxi-3,5-disulfonato-2-naftilazo)-6-sulfonato-naftaleno (sal de tetrasodio) / <b>Food Black 1 (II)</b>
(C.I. 60730)	<b>Acid Violet 43 (IV)</b>
(C.I. 61570)	<b>Acid Green 25 (IV)</b>
(C.I. 62045)	Ácido 1-amino-4-ciclohexilamino-9,10-antraquinona-2-sulfónico / <b>Acid Blue 62 (IV)</b>
(C.I. 62105)	<b>Acid Blue 78 (IV)</b>
(C.I. 14710)	Ácido 4-hidroxi-3-((2-metoxifenil)azo)-1-naftalenosulfónico / <b>Acid Red 4 (II)</b>
(C.I. 58005)	1,2-dihidroxi-3-sulfoantraquinona / <b>Mordant Red 3 (IV)</b>
(C.I. 62055)	Ácido 1-amino-9,10-dihidro-9,10-dioxo-4-(fenilamino)-2-antracenosulfónico / <b>Acid Blue 25 (IV)</b>
(C.I. 14710)	Ácido 4-hidroxi-3-((2-metoxifenil)azo)-1-naftalenosulfónico / <b>Acid Red 4 (II)</b>

La mayoría de estos tintes se describen en particular en el Color Index publicado por The Society of Dyers and Colorists, P.O. Box 244, Perkin House, 82 Grattan Road, Bradford, Yorkshire, BD1 2JBN, Inglaterra.

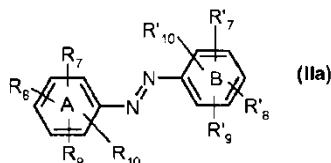
- 5 Los tintes aniónicos de acuerdo con la invención pueden obtenerse por intercambios de contraión catiónico con uno o más amonios de tipo  $R_1R_2R_3R_4N^+$ , con  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  como se definen anteriormente.

- 10 Los tintes aniónicos más particularmente preferidos para los que pueden remplazarse contraiones catiónicos son los tintes indicados en el Color Index con el código C.I. 58005 (sal de monosodio del ácido 1,2-dihidroxi-9,10-antraquinona-3-sulfónico), C.I. 60730 (sal de monosodio del ácido 2-[(9,10-dihidro-4-hidroxi-9,10-dioxo-1-antracencil)amino]-5-metilbencenosulfónico), C.I. 15510 (sal de monosodio del ácido 4-[(2-hidroxi-1-naftil)azo]bencenosulfónico), C.I. 15985 (sal de disodio del ácido 6-hidroxi-5-[(4-sulfofenil)azo]-2-naftalenosulfónico), C.I. 17200 (sal de disodio del ácido 5-amino-4-hidroxi-3-fenilazo-2,7-naftalenodisulfónico), C.I. 20470 (sal de disodio del ácido 1-amino-2-(4'-nitrofenilazo)-7-fenilazo-8-hidroxi-3,6-naftalenodisulfónico), C.I. 42090 (sal de disodio del hidróxido de *N*-etil-*N*-[4-[4-[etil[(3-sulfofenil)metil]amino]fenil](2-sulfofenil)metileno]-2,5-ciclohexadien-1-ilideno]-3-sulfobencenometanamino, sal interna) y C.I. 61570 (sal de disodio del ácido 2,2'-[(9,10-dihidro-9,10-dioxo-1,4-antracenediil)diimino]bis[5-metilbencenosulfónico]).

- 20 También puede hacerse uso de compuestos correspondientes a las formas mesoméricas o tautoméricas de las estructuras (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV').

Más preferiblemente, los tintes aniónicos de fórmula (I) de acuerdo con la invención se eligen de los de fórmulas (II), (III) y (IV).

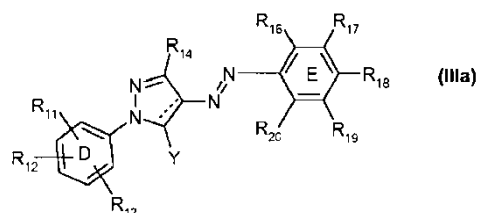
- 25 De acuerdo con una realización específica de la invención, los tintes se eligen de (IIa), (IIIa) y (IVa) siguientes:



en cuya fórmula **(IIa)**:

- **R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R'<sub>7</sub>, R'<sub>8</sub>, R'<sub>9</sub> y R'<sub>10</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:
  - hidroxilo;
  - nitro, nitroso;
  - (di)(alquil)amino;
  - M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, con M<sup>+</sup> representando un átomo de hidrógeno, un contraión catiónico o R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup> como se define anteriormente; y
  - Ar-N=N- con Ar representando un grupo arilo opcionalmente sustituido; preferiblemente un fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo o M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>;
  - o también dos grupos contiguos **R<sub>7</sub>** con **R<sub>8</sub>** o **R<sub>8</sub>** con **R<sub>9</sub>** o **R<sub>9</sub>** con **R<sub>10</sub>** juntos forman un grupo benzo condensado A'; y **R'<sub>7</sub>** con **R'<sub>8</sub>** o **R'<sub>8</sub>** con **R'<sub>9</sub>** o **R'<sub>9</sub>** con **R'<sub>10</sub>** juntos forman un grupo benzo condensado B'; con A' y B' opcionalmente sustituidos con uno o más grupos elegidos de a) M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>; b) hidroxilo; c) Ar-N=N-; con M<sup>+</sup> y Ar como se definen anteriormente;

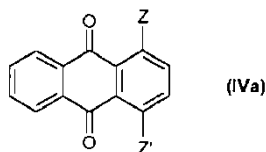
entendiéndose que la fórmula **(IIa)** comprende al menos un radical sulfonato R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup> en uno de los anillos A, A', B, B', con R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> como se definen anteriormente; preferiblemente sulfonato de tetrabutilamonio;



en cuya fórmula **(IIIa)**:

- **R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o halógeno o un grupo alquilo o M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente;
- **R<sub>14</sub>** representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo M<sup>+</sup>C(O)O<sup>-</sup>, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente;
- **R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub> y R<sub>20</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, hidroxilo o M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente;
- **Y** representa un grupo hidroxilo o un grupo oxo;
- **---** representa un enlace sencillo cuando Y es un grupo oxo y representa un doble enlace cuando Y representa un grupo hidroxilo;

entendiéndose que la fórmula **(IIIa)** comprende al menos un grupo sulfonato R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup> en uno de los anillos D o E o grupo carboxilato R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>(O)C(O)<sup>-</sup>, con R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> como se definen anteriormente; preferiblemente sulfonato de tetrabutilamonio;

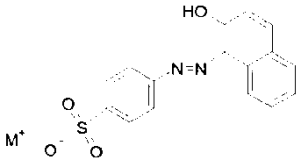
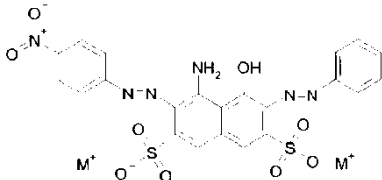
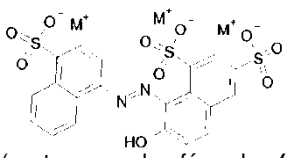
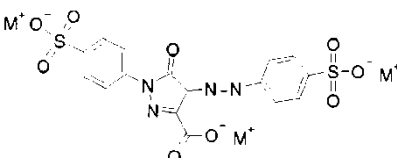
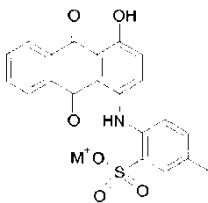


en cuya fórmula **(IVa)**:

- **Z'** representa un grupo NR<sub>28</sub>R<sub>29</sub>, con R<sub>28</sub> representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y R<sub>29</sub> representando un grupo arilo que está opcionalmente sustituido, en particular con uno o más grupos elegidos de i) alquilo, tal como metilo, y ii) M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente;
- **Z** representa un grupo elegido de hidroxilo y NR'<sub>28</sub>R'<sub>29</sub>, con R'<sub>28</sub> y R'<sub>29</sub>, que son idénticos o diferentes, representando los mismos átomos o grupos que R<sub>28</sub> y R<sub>29</sub> como se definen anteriormente;

entendiéndose que la fórmula **(IVa)** comprende al menos un grupo sulfonato R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, con R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> como se definen anteriormente; preferiblemente sulfonato de tetrabutilamonio.

Puede hacerse mención, a modo de ejemplos, de los siguientes tintes aniónicos:

Parte aniónica "resultante" del tinte comercial	Estructura correspondiente
Acid orange 7	 <p>(pertenece a las fórmulas (II) y (IIa))</p>
Acid black 1  Acid red 18	 <p>(pertenece a las fórmulas (II) y (IIa))</p>  <p>(pertenece a las fórmulas (II) y (IIa))</p>
Acid yellow 23	 <p>(pertenece a las fórmulas (III) y (IIIa))</p>
Acid violet 43	 <p>(pertenece a las fórmulas (IV) y (IVa))</p>

con  $M^+$ , que son idénticos o diferentes, como se define anteriormente, entendiéndose que al menos uno de los contraiones catiónicos representa un contraión catiónico  $R_1R_2R_3R_4N^+$  como se define anteriormente; en particular,  $M^+$  son idénticos y representan un tetrabutilamonio  $(CH_3-CH_2-CH_2-CH_2)_4N^+$ .

5 Los tintes de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') se obtienen de tintes aniónicos que están disponibles en el mercado o se puede acceder a ellos por síntesis empleando técnicas sintéticas convencionales para los expertos en la materia. Los tintes "conocidos" comprenden un contraión catiónico, generalmente un contraión inorgánico (catión de metal alcalino o alcalinotérreo), que se reemplaza por un contraión de amonio orgánico  $R_1R_2R_3R_4N^+$  como se define anteriormente. Esta sustitución de contraiones catiónicos puede realizarse por un método convencional de intercambio iónico, por ejemplo, con una resina de intercambio iónico o con una columna de intercambio iónico (metodología de intercambio iónico, véase, por ejemplo, <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/sample-preparation/spe/ionexchange-methodology.html> y "Ion Exchange Material - Properties and Applications", Andrei. A. Zagorodni, 1.ª Ed., 2007, Oxford, Elsevier BV; "Ion Exchange", H. Friedrich G, 1995, NY: MacGraw-Hill, cap. 2.3, pág. 12; Ion Exchange Resins, cap. 3, pág. 29; Cation Exchangers; cap. 9, pág. 421; Ion Exchange Column; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Ion Exchange" F. Dardel y Thomas V. Arden, publicado en línea: 15/04/2008, DOI: 10.1002/14356007.a14\_393.pub2; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, "Ion Exchange" C. Dickert, publicado en línea: 4/12/2000, DOI: 10.1002/0471238961.09151404090311.a01).

20 Otro método consiste en disolver el tinte aniónico conocido en un disolvente orgánico inmiscible en agua, tal como disolventes orgánicos halogenados, por ejemplo, diclorometano, cloroformo o tetracloruro de metilo, o disolventes orgánicos aromáticos, tales como tolueno o tetrahidrofurano (THF), y en añadir al mismo una solución acuosa que comprende sales de tetraalquilamonio, tal como hidrogenosulfato de tetraalquilamonio  $R_1R_2R_3R_4N^+HO-S(O)_2O^-$  o

carboxilatos de tetraalquilamonio  $R_1R_2R_3R_4N^+R-C(O)O^-$ , con R representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1-C_6$ ) y  $R_1R_2R_3R_4N^+$  siendo como se define anteriormente.

5 Dependiendo de la cantidad de sal de tetraalquilamonio añadida a la solución acuosa y de la cantidad de grupos  
 10 aniónicos sulfonato o carboxilato, es posible remplazar uno o más contraiones catiónicos. Si, por ejemplo, todos los  
 15 contraiones catiónicos tienen que remplazarse, entonces la elección se hace para emplear una solución acuosa  
 saturada con sal de tetraalquilamonio. La mezcla resultante (solución acuosa + sal de tetraalquilamonio + disolvente  
 orgánico + tinte aniónico "conocido") se deja posteriormente a temperatura ambiente con agitación durante entre 1  
 minuto y una semana, tal como de 30 minutos a 48 horas, particularmente un día y preferiblemente entre 2 y 4  
 horas. La fase orgánica se separa posteriormente de la fase acuosa (por sedimentación) y después se lava  
 opcionalmente y se separa de nuevo (por sedimentación). La fase orgánica se seca opcionalmente usando un  
 agente deshidratante convencional, tal como sulfatos de metal alcalino o metal alcalinotérreo, tal como sulfato de  
 sodio, y después se filtra. El disolvente orgánico de partida se evapora posteriormente, por ejemplo, usando un  
 evaporador giratorio del tipo ROTAVAPOR®.

15 *II. Composición que comprende al menos un tinte aniónico de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV')*

Otra cuestión de la invención es una composición que comprende, en un medio cosmético, al menos un tinte  
 20 aniónico de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') como se definen anteriormente.

De acuerdo con una forma particularmente ventajosa de la invención, la composición cosmética que comprende uno  
 o más tintes de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') no comprende un agente oxidante químico.

Se entiende que la expresión "agente oxidante químico" significa cualquier agente oxidante químico o enzimático  
 25 diferente de oxígeno atmosférico.

La composición colorante de uso en la invención generalmente comprende una cantidad de tinte aniónico de fórmula  
 (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') entre un 0,001 y un 50%, con respecto al peso total de la composición.  
 30 Preferiblemente, esta cantidad es entre un 0,005 y un 20% en peso y más preferiblemente aún entre un 0,01 y un  
 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

La composición colorante puede comprender además tintes directos adicionales diferentes de los de fórmula (II),  
 (II'), (III), (III'), (IV) o (IV'). Estos tintes directos se eligen, por ejemplo, de tintes directos de nitrobenzeno neutros,  
 35 aniónicos o catiónicos, tintes directos azo neutros, aniónicos o catiónicos, tintes de tetraazapentametina, tintes de  
 quinona y en particular de antraquinona neutros, aniónicos o catiónicos, tintes directos de azina, tintes directos de  
 triarilmetano, tintes directos de indoamina y tintes directos naturales.

Puede hacerse mención, entre los tintes directos naturales, de lawsona, juglona, alizarina, purpurina, ácido  
 40 carmínico, ácido kermésico, purpurogalina, protocatecualdehído, índigo, isatina, curcumina, espinulosina o  
 apigenidina. También es posible usar extractos o decocciones que comprende estos tintes naturales y, en particular,  
 cataplasmas o extractos de base de henna.

La composición colorante puede comprender una o más bases de oxidación y/o uno o más acopladores  
 45 convencionalmente usados para teñir fibras queratinosas.

Puede hacerse mención, entre las bases de oxidación, de para-fenilendiaminas, bisfenilalquilendiaminas, para-  
 aminofenoles, bis-para-aminofenoles, orto-aminofenoles, bases heterocíclicas y sus sales de adición.

Puede hacerse mención, en particular, entre estos acopladores, de meta-fenilendiaminas, meta-aminofenoles, meta-  
 50 difenoles, acopladores de naftaleno, acopladores heterocíclicos y sus sales de adición.

El acoplador o los acopladores está cada uno presente en una cantidad entre un 0,001 y un 10% en peso del peso  
 total de la composición colorante, preferiblemente entre un 0,005 y un 6% en peso.

La base o bases de oxidación presentes en la composición colorante está presente generalmente cada uno en una  
 55 cantidad entre un 0,001 y un 10% en peso del peso total de la composición colorante, preferiblemente entre un 0,005  
 y un 6% en peso.

Generalmente, las sales de adición de las bases de oxidación y los acopladores que pueden usarse en el contexto  
 60 de la invención se eligen en particular de las sales de adición con un ácido, tales como clorhidratos, bromhidratos,  
 sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, benzenosulfonatos, fosfatos y acetatos, y las sales de  
 adición con una base, tales como hidróxidos de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de  
 potasio, amoniaco, aminas o alcanolaminas.

El medio apropiado para la tinción, también conocido como vehículo colorante, es un medio cosmético generalmente  
 65 compuesto de agua o de una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico. Puede hacerse mención, como

disolvente orgánico, por ejemplo, de alcanos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> inferiores, tales como etanol e isopropanol, polioles y éteres de poliol, tales como 2-butoxietanol, propilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol y éter monometílico de dietilenglicol, alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico o fenoxietanol, y sus mezclas.

5 Los disolventes, cuando están presentes, preferiblemente están presentes en proporciones preferiblemente entre un 1 y un 99% en peso aproximadamente, con respecto al peso total de la composición colorante, más preferiblemente aún entre un 5 y un 95% en peso aproximadamente.

10 La composición colorante también puede incluir diversos adyuvantes usados convencionalmente en composiciones colorantes para el cabello, tales como agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o zwitteriónicos o sus mezclas, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o zwitteriónicos o sus mezclas, agentes espesantes inorgánicos u orgánicos, en particular, espesantes de asociación poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, antioxidantes, agentes penetrantes, agentes secuestrantes, fragancias, tampones, agentes de dispersión, agentes acondicionadores tales como, por ejemplo, siliconas modificadas o sin modificar volátiles o no volátiles, tales como siliconas aminadas, agentes formadores de película, ceramidas, conservantes, agentes opacificantes o polímeros conductores.

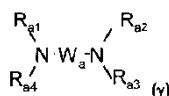
20 Los adyuvantes anteriores generalmente están presentes en una cantidad de, para cada uno de ellos, entre un 0,01 y un 20% en peso, con respecto al peso de la composición.

Por supuesto, un experto en la materia tendrá cuidado al elegir este o estos compuestos adicionales opcionales de manera que las propiedades ventajosas intrínsecas a la composición colorante de acuerdo con la invención no se vean afectadas o sustancialmente afectadas perjudicialmente por la adición o adiciones previstas.

25 El pH de la composición colorante está generalmente entre 3 y 14 aproximadamente, preferiblemente entre 4 y 11 aproximadamente y más particularmente entre 5 y 10. Puede ajustarse al valor deseado usando agentes acidificantes o basificantes habitualmente usados en la tinción de fibras queratinosas o también usando sistemas tamponantes convencionales.

30 Puede hacerse mención, entre los agentes acidificantes, a modo de ejemplo, de ácidos inorgánicos u orgánicos, tales como: i) ácido clorhídrico HCl, ii) ácido bromhídrico HBr, iii) ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, iv) ácidos alcanosulfónicos: Alk-S(O)<sub>2</sub>OH, tal como ácido metanosulfónico y ácido etanosulfónico; v) ácidos arenosulfónicos: Ar-S(O)<sub>2</sub>OH, tales como ácido bencenosulfónico y ácido toluenosulfónico; vi) ácido cítrico; vii) ácido succínico; viii) ácido tartárico; ix) ácido láctico; x) ácidos alcoxisulfónicos: Alk-O-S(O)OH, tales como ácido metoxisulfónico y ácido etoxisulfónico; xi) ácidos ariloxisulfónicos, tales como ácido toliloxisulfónico y ácido fenoxisulfónico; xii) ácido fosfórico H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; xiii) ácido acético CH<sub>3</sub>COOH; xiv) ácido triflico CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H; y xv) ácido tetrafluorobórico HBF<sub>4</sub>, más particularmente ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos, tales como ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico, o ácidos sulfónicos.

40 Puede hacerse mención, entre los agentes basificantes, de bases inorgánicas u orgánicas, más particularmente amoniaco, carbonatos alcalinos, alcanolaminas, tales como mono-, di- y trietanolaminas y sus derivados, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y los compuestos de la siguiente fórmula (γ):



45 en cuya fórmula (γ):

- W<sub>a</sub> es un radical alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y/u opcionalmente sustituido con uno o más heteroátomos, tales como O o N, preferiblemente, W es un propileno;
- R<sub>a1</sub>, R<sub>a2</sub>, R<sub>a3</sub> y R<sub>a4</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un radical hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

55 La composición colorante puede proporcionarse en diversas formas, tal como en forma de un líquido, crema o gel o en cualquier otra forma apropiada para realizar la tinción de fibras queratinosas y en particular del cabello.

*III. Método de tinción partiendo de tinte aniónico de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV')*

60 Otra cuestión de la invención es un método para la tinción de fibras queratinosas, que consiste en aplicar, a dichas fibras, una composición que comprende al menos un tinte aniónico de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') (I) como se definen anteriormente.

De acuerdo con una forma alternativa del método de tinción, una vez aplicada la composición que comprende al menos un tinte aniónico de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') a las fibras queratinosas, la composición se deja durante un determinado periodo de tiempo y después las fibras queratinosas se aclaran y/o se secan superficialmente y después se secan al aire o con un secador de pelo.

5 La duración del tratamiento después de la aplicación de la composición que comprende al menos un tinte de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') puede ser corto, por ejemplo, de 0,1 segundo a 1 hora, particularmente entre 5 minutos y 50 minutos y más particularmente entre 10 minutos y 45 minutos, y el tiempo que se deja es de preferiblemente 30 minutos.

10 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención son mostrar, sin embargo, una naturaleza limitante.

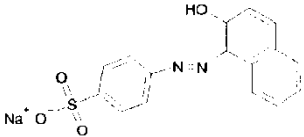
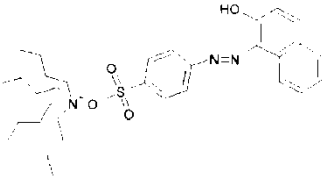
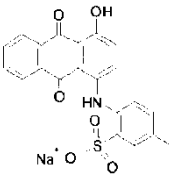
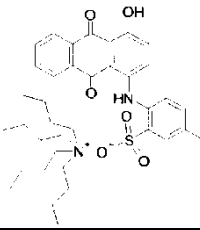
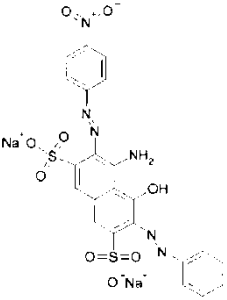
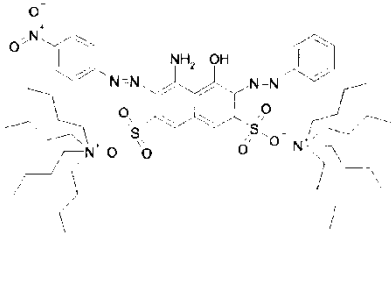
Los tintes aniónicos de los ejemplos a continuación se caracterizaron completamente por métodos espectroscópicos y espectrométricos convencionales.

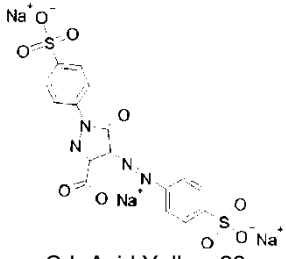
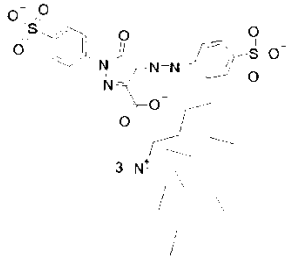
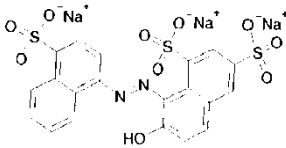
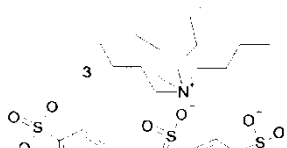
15 **Ejemplo de preparación**

Preparación general de los tintes de la invención: intercambio de contraiones

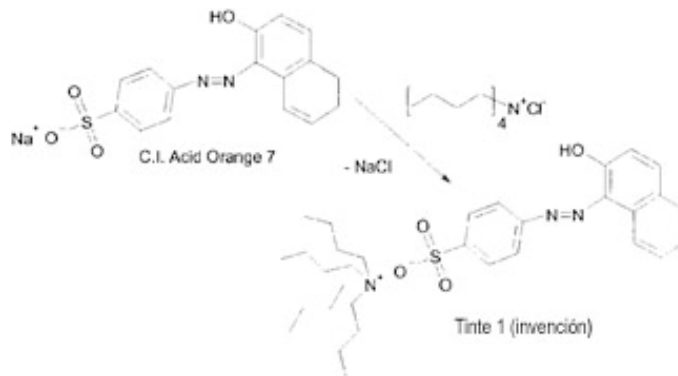
20 Un tinte aniónico "conocido" que comprende el contraión sodio se suspende en diclorometano. Después se añade agua saturada con hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (volumen equivalente) y después la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 horas. La fase orgánica se recupera y después se lava varias veces con agua destilada para retirar los restos de tinte de partida. La fase orgánica se seca posteriormente con sulfato de sodio, se filtra y después se evapora a sequedad. Se obtienen polvos. Los análisis son de acuerdo con las estructuras esperadas. Los tintes sintetizados se proporcionan a continuación:

25

Tinte "conocido" de partida	Estructura del tinte obtenido de acuerdo con la invención
	
C.I. Acid Orange 7	Tinte 1
	
C.I. Acid Violet 43	Tinte 2
	
C.I. Acid Black 1	Tinte 3

 <p>C.I. Acid Yellow 23</p>	 <p>Tinte 4</p>
 <p>C.I. Acid Red 18</p>	 <p>Tinte 5</p>

**Preparación de tinte 1**



5

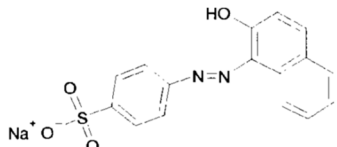
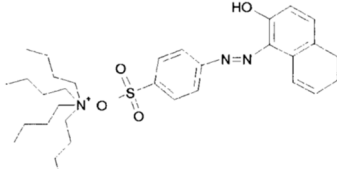
Una mezcla de C.I. Acid Orange 7 (17,5 g, 50 mmol), de cloruro de tetrabutilamonio (16,7 g, 60 mmol), de diclorometano (200 ml) y de agua (150 ml) se agita durante 2 h. La fase acuosa se recupera y se lava dos veces con diclorometano (2 x 200 ml) y después las tres alícuotas de diclorometano se combinan, se lavan con agua (3 x 200 ml) y después se evaporan a sequedad. Se obtiene un polvo naranja (23,1 g). P.f.: 156-158°C.

10

**Ejemplo de tinción**

**Ejemplo 1 - método de tinción**

15

	Estructura del tinte
C.I. Acid Orange 7 (comparativo)	
Tinte 1 (invención)	

Se prepararon composiciones colorantes de acuerdo con la siguiente tabla: una composición (A) que comprende C.I.



Acid Orange 7 (comparativo) y una composición (B) que comprende el tinte 1 (invención):

Composiciones	(A), comparativo	(B), invención
Ácido benzoico	0,5 g	0,5 g
Etanol	15 g g	15 g
Alcohol bencílico	5 g	5 g
C.I. Acid Orange 7 (comparativo)	$1 \times 10^{-4}$ mol	-
Tinte 1 (invención)	-	$1 \times 10^{-4}$ mol
Agua	c.s. para 100 g	c.s. para 100 g

5 Dos bucles que pesaban 1 g de cabello (90% de cabellos claros naturales) originarios del mismo lote de bucle se sumergen posteriormente en 5 g de cada composición colorante (1 bucle en la composición (A) y el otro bucle en la composición (B)). Los bucles se mantienen en (A) y (B) a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente se aclaran con agua, se lavan con champú una vez y después se secan al aire.

Resultados:

10 Al concluir la tinción, se mide el color de los bucles con un espectrocolorímetro Minolta CM2600d (componentes especulares incluidos, ángulo 10°, fuente de iluminación D65) en el sistema C.I.E  $L^*a^*b^*$ . En este sistema,  $L^*$  representa la intensidad del color,  $a^*$  indica el eje de color verde/rojo y  $b^*$  indica el eje de color azul/amarillo.

15 -  $\Delta E$  representa la variación en el color entre un bucle de cabello "no coloreado" y un bucle de cabello coloreado y se determina a partir de la siguiente fórmula:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

20 en que  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  representan los valores medidos en un bucle coloreado y  $L_0^*$ ,  $a_0^*$  y  $b_0^*$  representan los valores medidos en el bucle no coloreado. Cuanto mayor sea el valor de  $\Delta E$ , más coloreado estará el bucle.

-  $C^*$  representa la cromaticidad en el sistema C.I.E  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , que se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

25 
$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

en que  $a^*$  y  $b^*$  son como se han definido anteriormente. Cuanto mayor sea el valor de  $C^*$ , mayor será la cromaticidad del color.

30 Los resultados colorimétricos obtenidos se proporcionan en las tablas siguientes.

	$L^*(D65)$	$a^*(D65)$	$b^*(D65)$
Cabellos (90% de cabellos claros naturales)	54,25	1,64	11,08
Composición A (comparativo)	50,15	10,77	18,78
Composición B (invención)	42,4	26,91	35,74

	$C^*$	$\Delta E$ medido
Composición A (comparativo)	21,65	10,4
Composición B (invención)	44,74	27,5

35 Se evidente, a partir de las tablas anteriores, que la potencial colorante de los tintes de acuerdo con la invención es significativamente mayor que la del comparativo:

- La variación en el color del cabello obtenido antes y después de la tinción es significativamente mayor con la composición B, que comprende el tinte 1 de acuerdo con la invención, que la obtenida con la composición comparativa, que comprende el tinte aniónico "conocido" C.I. Acid Orange 7 ( $\Delta E = 27,5$  frente a 10,4).

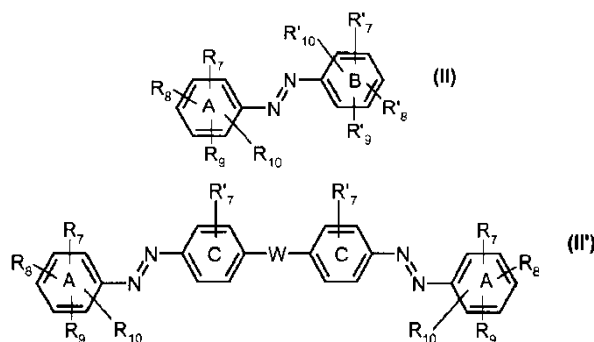
40 - El valor de  $L^*$  medido es además significativamente menor para el color del cabello obtenido después del tratamiento con la composición B que el obtenido con la composición comparativa ( $L = 42,4$  frente a 50,15). El color del cabello, por tanto, parece visualmente mucho más oscuro y, por consiguiente, más potente y más intenso con la composición B de acuerdo con la invención.

45 - El color obtenido con la composición B de acuerdo con la invención es significativamente más cromático que el obtenido con la composición comparativa ( $C^* = 44,74$  frente a 21,65).

## REIVINDICACIONES

1. Método para teñir fibras queratinosas humanas, que consiste en aplicar, a dichas fibras, una composición que comprende uno o más tintes aniónicos elegidos de:

a) tintes azo aniónicos de diarilo de fórmula (II) o (II'):



en cuyas fórmulas (II) y (II'):

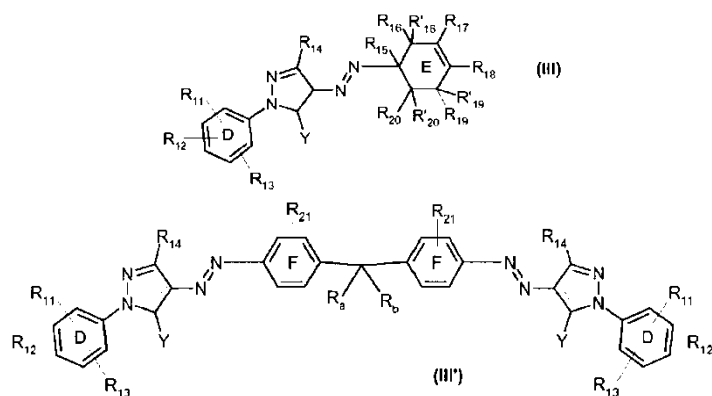
• **R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R'<sub>7</sub>, R'<sub>8</sub>, R'<sub>9</sub> y R'<sub>10</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:

- alquilo;
- alcoxi, alquiltio;
- hidroxilo, mercapto;
- nitro, nitroso;
- R<sup>q</sup>-C(X)-X', R<sup>q</sup>-X'-C(X)-, R<sup>q</sup>-X'-C(X)-X'', con R<sup>q</sup> representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilo; X, X' y X'', que son idénticos o diferentes, representando un átomo de oxígeno o azufre o NR, con R representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo;
- M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, con M<sup>+</sup> representando un átomo de hidrógeno, o representando un contraión catiónico de amonio R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>;
- M<sup>+</sup>(O)CO<sup>-</sup>, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente;
- R''-S(O)<sub>2</sub><sup>-</sup>, con R'' representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo, (di)(alquil)amino o aril(alquil)amino;
- R'''-S(O)<sub>2</sub>-X', con R''' representando un grupo alquilo o un grupo arilo que está opcionalmente sustituido, y X' como se define anteriormente;
- (di)(alquil)amino;
- aril(alquil)amino, opcionalmente sustituido con uno o más grupos elegidos de i) nitro; ii) nitroso; iii) M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup> y iv) alcoxi, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente;
- heteroarilo opcionalmente sustituido;
- cicloalquilo; en particular ciclohexilo;
- Ar-N=N-, con Ar representando un grupo arilo opcionalmente sustituido; preferiblemente, un fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo, M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup> o fenilamino, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente;
- o también dos grupos contiguos, R<sub>7</sub> con R<sub>8</sub> o R<sub>8</sub> con R<sub>9</sub> o R<sub>9</sub> con R<sub>10</sub>, juntos forman un grupo benzo condensado A'; y R'<sub>7</sub> con R'<sub>8</sub> o R'<sub>8</sub> con R'<sub>9</sub> o R'<sub>9</sub> con R'<sub>10</sub> juntos forman un grupo benzo condensado B'; con A' y B' opcionalmente sustituidos con uno o más grupos elegidos de i) nitro; ii) nitroso; iii) M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>; iv) hidroxilo; v) mercapto; vi) (di)(alquil)amino; vii) R<sup>q</sup>-C(X)-X'; viii) R<sup>q</sup>-X'-C(X)-; ix) R<sup>q</sup>-X'-C(X)-X''; x) Ar-N=N- y xi) aril(alquil)amino que está opcionalmente sustituido; con M<sup>+</sup>, R<sup>q</sup>, X, X', X'' y Ar como se definen anteriormente;

• **W** representa un enlace sigma σ, un átomo de oxígeno o azufre o un radical divalente i) -NR-, con R como se define anteriormente, o ii) metileno -C(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)-, con R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub>, que son idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo arilo, o también R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> forman, junto con el átomo de carbono que los porta, un espirocicloalquilo;

entendiéndose que las fórmulas (II) y (II') comprenden al menos un radical sulfonato R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup> o radical carboxilato R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>(O)C(O)<sup>-</sup> en uno de los anillos A, A', B, B' o C;

b) tintes azo aniónicos de pirazolona de fórmulas (III) y (III'):

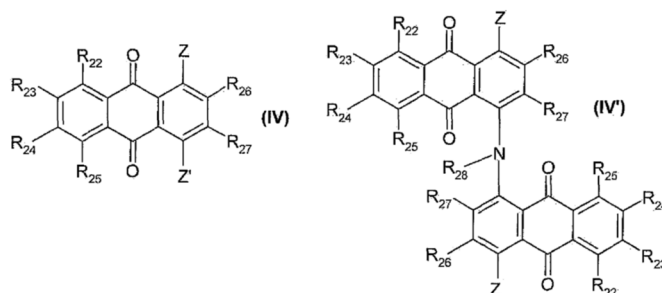


en cuyas fórmulas (III) y (III'):

- 5
- R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo o un grupo M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente;
  - R<sub>14</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo M<sup>+</sup>C(O)O<sup>-</sup>, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente;
  - R<sub>15</sub> representa un átomo de hidrógeno;
  - R<sub>16</sub> representa un grupo oxo, en cuyo caso R<sub>16</sub> está ausente, o también R<sub>15</sub> con R<sub>16</sub> juntos forman un doble enlace;
  - R<sub>17</sub> y R<sub>18</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:
    - M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente;
    - Ar-O-S(O)<sub>2</sub><sup>-</sup>, con Ar representando un grupo arilo opcionalmente sustituido; preferiblemente, un fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo;
  - R<sub>19</sub> y R<sub>20</sub>, juntos forman un doble enlace o un grupo benzo opcionalmente sustituido D';
  - R<sub>16</sub>, R<sub>19</sub> y R<sub>20</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo hidroxilo;
  - R<sub>21</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo alcoxi;
  - R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub>, que son idénticos o diferentes, son como se han definido anteriormente; preferiblemente, R<sub>a</sub> representa un átomo de hidrógeno y R<sub>b</sub> representa un grupo arilo;
  - Y representa un grupo hidroxilo o un grupo oxo;
  - --- representa un enlace sencillo cuando Y es un grupo oxo y representa un doble enlace cuando Y representa un grupo hidroxilo;

entendiéndose que las fórmulas (III) y (III') comprenden al menos un grupo sulfonato R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup> en uno de los anillos D o E o grupo carboxilato R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>(O)C(O)<sup>-</sup>,

30 c) tintes de antraquinona de fórmulas (IV) y (IV'):



en cuyas fórmulas (IV) y (IV'):

- 35
- R<sub>22</sub>, R<sub>23</sub>, R<sub>24</sub>, R<sub>25</sub>, R<sub>26</sub> y R<sub>27</sub>, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo elegido de:
    - alquilo;
    - hidroxilo, mercapto;
    - alcoxi, alquiltio;
    - ariloxi o ariltio opcionalmente sustituido;
    - aril(alquil)amino opcionalmente sustituido con uno o más grupos elegidos de alquilo y M<sup>+</sup>(O)<sub>2</sub>SO<sup>-</sup>, con M<sup>+</sup> como se define anteriormente;
- 40

- (di)(alquil)amino;
- (di)(hidroxialquil)amino;
- $M^+(O)_2S(O)^-$ , con  $M^+$  como se define anteriormente;

• **Z'** representa un átomo de hidrógeno o un grupo  $NR_{28}R_{29}$  con  $R_{28}$  y  $R_{29}$ , que son idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:

- alquilo;
- (poli)hidroxialquilo, tal como hidroxietilo;
- arilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos, particularmente i) alquilo, tal como metilo, *n*-dodecilo o *n*-butilo; ii)  $M^+(O)_2S(O)^-$ , con  $M^+$  como se define anteriormente; iii)  $R^q-C(X)-X'$ ,  $R^q-X'-C(X)-$  o  $R^q-X'-C(X)-X''$ , con  $R^q$ ,  $X$ ,  $X'$  y  $X''$  como se definen anteriormente;
- cicloalquilo;

• **Z** representa un grupo elegido de hidroxilo y  $NR'_{28}R'_{29}$  con  $R'_{28}$  y  $R'_{29}$ , que son idénticos o diferentes, representando los mismos átomos o grupos que  $R_{28}$  y  $R_{29}$  como se definen anteriormente;

entendiéndose que las fórmulas (IV) y (IV') comprenden al menos un grupo sulfonato  $R_1R_2R_3R_4N^+(O)_2S(O)^-$ , y

• **R<sub>1</sub>**, **R<sub>2</sub>**, **R<sub>3</sub>** y **R<sub>4</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) lineal, preferiblemente, **R<sub>1</sub>**, **R<sub>2</sub>**, **R<sub>3</sub>** y **R<sub>4</sub>** son idénticos y más particularmente representan metilo, etilo, propilo o butilo.

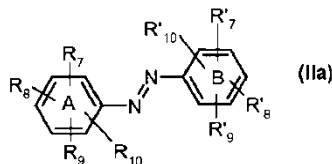
entendiéndose que:

2. Método de acuerdo con la reivindicación precedente, en que **R<sub>1</sub>**, **R<sub>2</sub>**, **R<sub>3</sub>** y **R<sub>4</sub>** son idénticos.

3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en que **R<sub>1</sub>**, **R<sub>2</sub>**, **R<sub>3</sub>** y **R<sub>4</sub>** representan un grupo *n*-butilo.

4. Método de acuerdo con la reivindicación precedente, en que el tinte de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') se elige de los de las fórmulas (II), (III) y (IV).

5. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el tinte de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') se elige de los de las siguientes fórmulas (IIa), (IIIa) y (IVa):

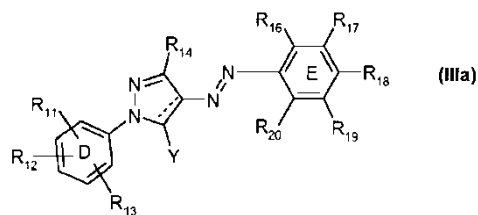


en cuya fórmula (IIa):

• **R<sub>7</sub>**, **R<sub>8</sub>**, **R<sub>9</sub>**, **R<sub>10</sub>**, **R'<sub>7</sub>**, **R'<sub>8</sub>**, **R'<sub>9</sub>** y **R'<sub>10</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de:

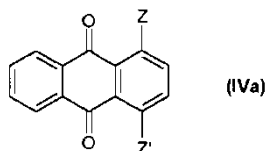
- hidroxilo;
- nitro, nitroso;
- (di)(alquil)amino;
- $M^+(O)_2S(O)^-$ , con  $M^+$  siendo como se define para M en la reivindicación 1 o representando un contraión catiónico de amonio  $R_1R_2R_3R_4N^+$  como se define en las reivindicaciones 1 a 3; y
- Ar-N=N- con Ar representando un grupo arilo opcionalmente sustituido; preferiblemente un fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo o  $M^+(O)_2S(O)^-$ ;
- o también dos grupos contiguos **R<sub>7</sub>** con **R<sub>8</sub>** o **R<sub>8</sub>** con **R<sub>9</sub>** o **R<sub>9</sub>** con **R<sub>10</sub>** juntos forman un grupo benzo condensado A'; y **R'<sub>7</sub>** con **R'<sub>8</sub>** o **R'<sub>8</sub>** con **R'<sub>9</sub>** o **R'<sub>9</sub>** con **R'<sub>10</sub>** juntos forman un grupo benzo condensado B'; con A' y B' opcionalmente sustituidos con uno o más grupos elegidos de a)  $M^+(O)_2S(O)^-$ ; b) hidroxilo; c) Ar-N=N-; con  $M^+$  y Ar como se definen anteriormente;

entendiéndose que la fórmula (IIa) comprende al menos un radical sulfonato  $R_1R_2R_3R_4N^+(O)_2S(O)^-$  o radical carboxilato  $R_1R_2R_3R_4N^+(O)C(O)^-$  en uno de los anillos A, A', B, B', con  $R_1R_2R_3R_4N^+$  como se define en las reivindicaciones 1 a 3;



en cuya fórmula **(IIIa)**:

- 5
- **R<sub>11</sub>**, **R<sub>12</sub>** y **R<sub>13</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o halógeno o un grupo alquilo o  $M^+(O)_2S(O)^-$ , con  $M^+$  como se define anteriormente;
  - **R<sub>14</sub>** representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo  $M^+C(O)O^-$ , con  $M^+$  como se define anteriormente;
  - **R<sub>16</sub>**, **R<sub>17</sub>**, **R<sub>18</sub>**, **R<sub>19</sub>** y **R<sub>20</sub>**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, hidroxilo o  $M^+(O)_2S(O)^-$ , con  $M^+$  como se define anteriormente;
  - **Y** representa un grupo hidroxilo o un grupo oxo;
  - **---** representa un enlace sencillo cuando Y es un grupo oxo y representa un doble enlace cuando Y representa un grupo hidroxilo;
- 10
- 15 entendiéndose que la fórmula **(IIIa)** comprende al menos un grupo sulfonato  $R_1R_2R_3R_4N^+(O)_2S(O)^-$  en uno de los anillos D o E o grupo carboxilato  $R_1R_2R_3R_4N^+(O)C(O)^-$ , con  $R_1R_2R_3R_4N^+$  como se definen en las reivindicaciones 1 a 3;



- 20
- en cuya fórmula **(IVa)**:

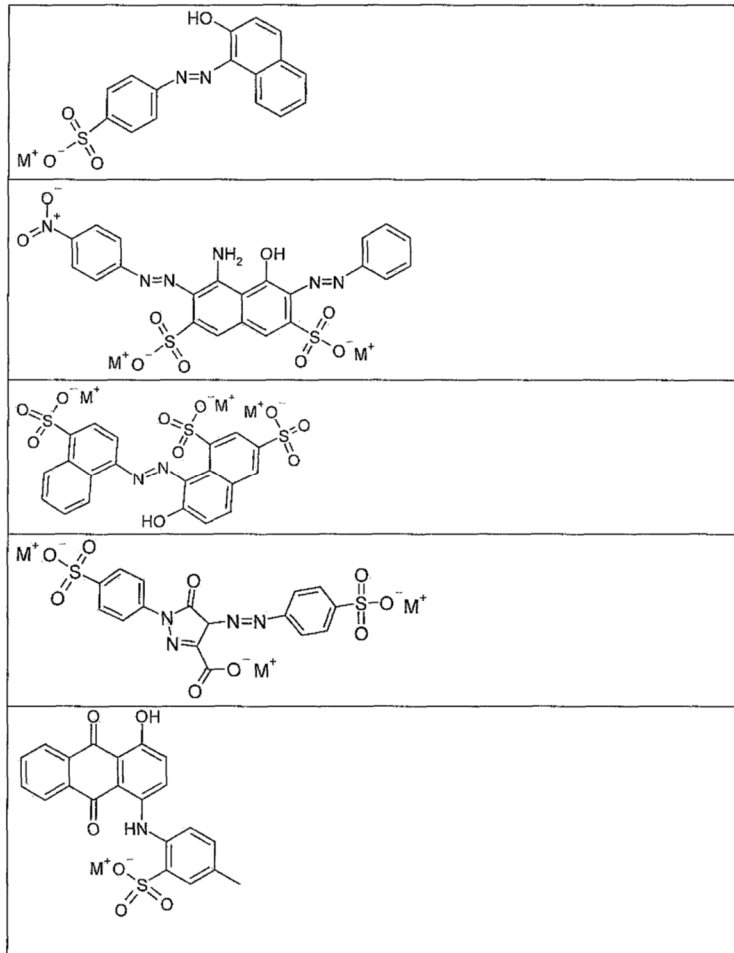
- **Z'** representa un grupo  $NR_{28}R_{29}$ , con  $R_{28}$  representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y  $R_{29}$  representando un grupo arilo que está opcionalmente sustituido, en particular con uno o más grupos elegidos de i) alquilo, tal como metilo, y ii)  $M^+(O)_2S(O)^-$ , con  $M^+$  como se define anteriormente;
- **Z** representa un grupo elegido de hidroxilo y  $NR'_{28}R'_{29}$ , con  $R'_{28}$  y  $R'_{29}$ , que son idénticos o diferentes, representando los mismos átomos o grupos que  $R_{28}$  y  $R_{29}$  como se definen anteriormente;

25

entendiéndose que la fórmula **(IVa)** comprende al menos un grupo sulfonato  $R_1R_2R_3R_4N^+(O)_2S(O)^-$ , con  $R_1R_2R_3R_4N^+$  como se define en las reivindicaciones 1 a 3.

30

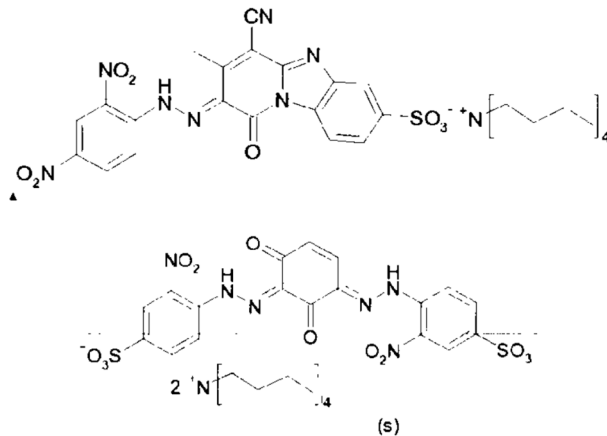
6. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el tinte de fórmula **(II)**, **(II')**, **(III)**, **(III')**, **(IV)** o **(IV')** se elige de los de las siguientes fórmulas:



5 con  $M^+$ , que son idénticos o diferentes, como se define en la reivindicación 1, entendiéndose que al menos uno de los contraiones catiónicos representa a contraión catiónico  $R_1R_2R_3R_4N^+$  como se define en las reivindicaciones 1 a 3; en particular,  $M^+$  son idénticos.

7. Uso de al menos un tinte de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para la tinción de fibras queratinosas humanas, tal como el cabello.

10 8. Tinte aniónico de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,



15 9. Composición colorante que comprende al menos un tinte de fórmula (II), (II'), (III), (III'), (IV) o (IV') de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.