(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 134 055**

(51) Int. Cl.[6]: A61K 7/13

(12) TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **97402834.2**
(86) Fecha de presentación : **25.11.97**
(87) Número de publicación de la solicitud: **0 850 636**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.98**

(54) Título: **Composición de teñido por oxidación de las fibras queratínicas y procedimiento de teñido que utiliza esta composición.**

(30) Prioridad: **23.12.96 FR 96 15892**

(45) Fecha de la publicación de la mención BOPI: **16.09.99**

(45) Fecha de la publicación del folleto de patente: **16.09.99**

(73) Titular/es: **L'OREAL**
14, Rue Royale
75008 Paris, FR

(72) Inventor/es: **Rondeau, Christine;**
Cotteret, Jean y
De La Mettrie, Roland

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 134 055 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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 – 28036 Madrid

DESCRIPCION

Composición de teñido por oxidación de las fibras queratínicas y procedimiento de teñido que utiliza esta composición.

La presente invención tiene por objeto una composición lista para la utilización para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, que comprende, en un medio adecuado para el teñido, al menos una base de oxidación en asociación con al menos un copulador de tipo meta-aminofenol substituido, al menos un colorante directo catiónico y al menos un agente oxidante, así como el procedimiento de teñido que utiliza esta composición. La invención se refiere igualmente a un kit de coloración para la preparación de una composición de esta clase lista para el empleo.

Es conocido teñir las fibras queratínicas y en particular los cabellos humanos con composiciones tintoriales que contienen precursores de colorante por oxidación, en particular las orto o parafenilendiaminas, los orto o paraaminofenoles, generalmente llamados bases de oxidación. Los precursores de colorantes por oxidación, o bases de oxidación, son compuestos incoloros o débilmente coloreados que, asociados con productos oxidantes, pueden dar lugar por un proceso de condensación oxidativa a compuestos coloreados y colorantes.

Se sabe igualmente que se pueden modificar las tonalidades obtenidas con estas bases de oxidación asociándolas con copuladores o modificadores de coloración, siendo estos últimos elegidos particularmente entre las metadiaminas aromáticas, los metaaminofenoles, los metadifenoles y algunos compuestos indólicos como el 6-hidroxiindol.

La variedad de moléculas utilizadas a nivel de bases de oxidación y de copuladores, permite la obtención de una rica gama de colores.

Resulta igualmente conocido que para modificar también las tonalidades obtenidas y darles reflejos, se puede utilizar, en asociación con los precursores de colorantes por oxidación y los copuladores, colorantes directos, es decir substancias coloreadas que aportan una coloración en ausencia de agente oxidante.

La coloración llamada “permanente” obtenida gracias a estos colorantes por oxidación, debe por otro lado cumplir con un cierto número de exigencias. Así, la misma debe permitir obtener tonalidades con la intensidad deseada y presentar un buen comportamiento frente a los agentes exteriores (luz, intemperies, lavado, ondulación permanente, transpiración, roces).

Los colorantes directos pertenecen en su gran mayoría a la familia de los compuestos nitrados de la serie bencénica y tienen el inconveniente, cuando se incoporan a las composiciones tintoriales, conducir a coloraciones que presentan una tenacidad insuficiente, en particular con respecto a los champúes.

Los documentos US-A-4025.301 y EP-A-0739.622 describen composiciones de teñido de fibras queratínicas.

La presente invención trata de proponer nuevas composiciones para la coloración por oxidación de las fibras queratínicas y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como los cabellos que permiten llegar a coloraciones ricas en reflejos presentando buenas propiedades de tenacidad, en particular.

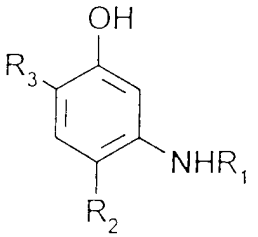
Así la Firma solicitante acaba en efecto de descubrir que es posible obtener nuevos tintes a la vez ricos en reflejos y tenaces asociando:

- al menos una base de oxidación,
- al menos un copulador seleccionado entre los derivados substituidos del meta-aminofenol de fórmula (I) dada a continuación y sus sales de adición con un ácido,
- al menos un colorante directo catiónico de fórmula (II) dada a continuación, y
- al menos un agente oxidante.

La invención tiene por consiguiente por primer objeto una composición lista para la utilización para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, caracterizada por el hecho de que comprende, en un medio adecuado para el teñido :

– al menos una base de oxidación,

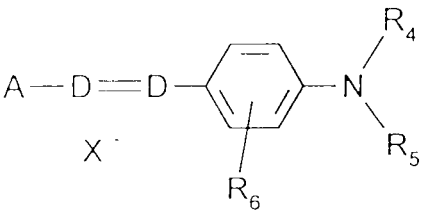
– al menos un copulador seleccionado entre los meta-aminofenoles de fórmula (I) siguiente y sus sales de adición con un ácido:



(I)

en la cual:

- R_1 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4 o polihidroxialquilo de C_2-C_4,
- R_2 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, alcoxi de C_1-C_4 o un átomo de halógeno seleccionado entre el cloro, el bromo o el flúor,
- R_3 representa un radical alquilo de C_1-C_4, alcoxi de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, polihidroxialquilo de C_2-C_4, monohidroxialcoxi de C_1-C_4 o polihidroxialcoxi de C_2-C_4,
- al menos un colorante directo catiónico seleccionado entre los compuestos de fórmula (II) siguiente:



(II)

en la cual:

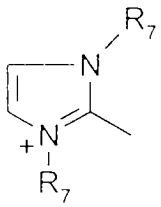
D representa un átomo de nitrógeno o el grupo -CH,

R_4 y R_5, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C_1-C_4 que puede ser substituido por un radical -CN, -OH o $-NH_2$ o forman con un átomo de carbono del ciclo bencénico un heterociclo eventualmente oxigenado o nitrogenado, que puede ser substituido por uno o varios radicales alquilo de C_1-C_4; un radical 4'-aminofenilo,

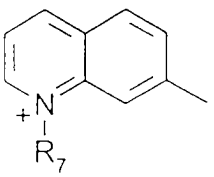
R_6 representa un átomo de hidrógeno o de halógeno seleccionado entre el cloro, el bromo, el yodo y el flúor, un radical alcoxi de C_1-C_4 o acetiloxi,

X^- representa un anión de preferencia seleccionado entre el cloruro, el metil sulfato y el acetato,

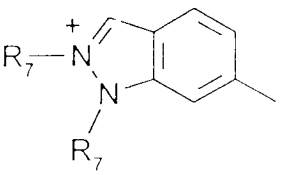
A representa un grupo seleccionado por las estructuras siguientes:



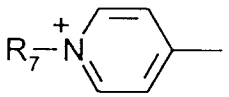
A_1 ;



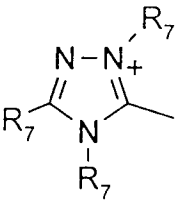
A_2 ;



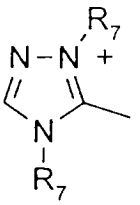
A_3 ;



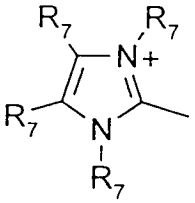
A_4 ;



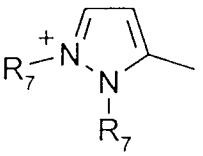
A_5 ;



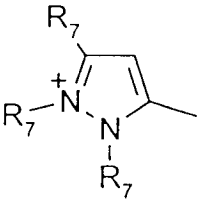
A_6 ;



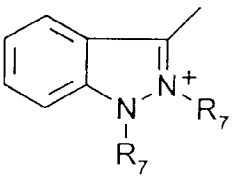
A_7 ;



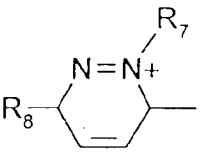
A_8 ;



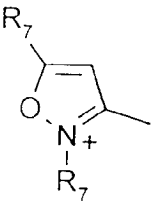
A_9 ;



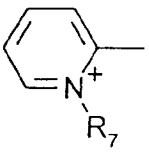
A_{10} ;



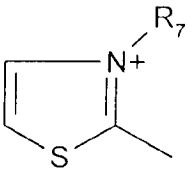
A_{11} ;



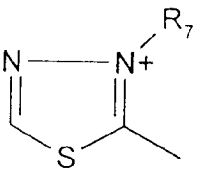
A_{12} ;



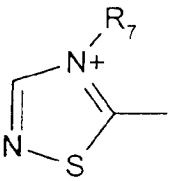
A_{13} ;



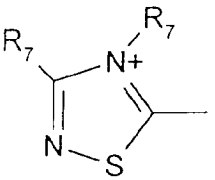
A_{14} ;



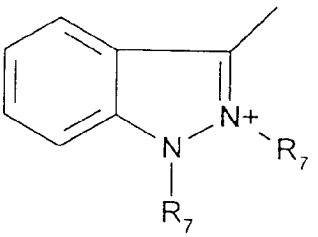
A_{15} ;



A_{16} ;

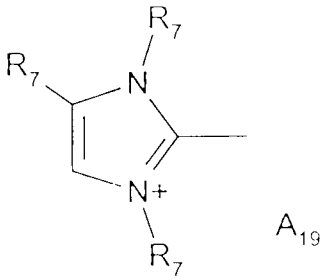


A_{17} ;



A_{18}

y



en los cuales R_7 representa un radical alquilo de C_1-C_4 que puede ser substituido por un radical hidroxilo y R_8 representa un radical alcoxi de C_1-C_4, con la condición de que cuando D representa -CH, A representa A_4 o A_{13} y cuando R_6 es diferente de un radical alcoxi, entonces R_4 y R_5 no designan simultáneamente un átomo de hidrógeno; y

- al menos un agente oxidante.

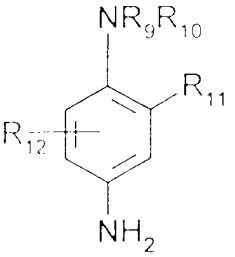
Las composiciones tintoriales listas para el empleo conformes a la invención permiten llegar a coloraciones en tonalidades rojas, cobrizas o violetas que presentan una buena resistencia a los diferentes tratamientos que pueden experimentar los cabellos y en particular con respecto a los champúes.

La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de teñido por oxidación de las fibras queratínicas que utilizan esta composición tintorial lista para la utilización.

La o las bases de oxidación que pueden ser utilizadas en las composiciones tintoriales listas para la utilización conformes a la invención son preferentemente elegidas entre las parafenilendiaminas, las bisfenilalquilendiaminas, los paraaminofenoles, los orto aminofenoles y las bases de oxidación heterocíclicas.

Según una forma de realización preferida de la invención, la o las bases de oxidación son elegidas entre las parafenilendiaminas y los paraaminofenoles.

Entre las parafenilendiaminas utilizables a título de base de oxidación en las composiciones tintoriales listas para la utilización conformes a la invención, se pueden particularmente citar los compuestos de fórmula (III) siguiente y sus sales de adición con un ácido:



(III)

en la cual:

R_9 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, polihidroxialquilo de C_2-C_4, fenilo, 4'-aminofenilo o alcoxi(C_1-C_4)alquilo de C_1-C_4,

R_{10} representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4 o polihidroxialquilo de C_2-C_4,

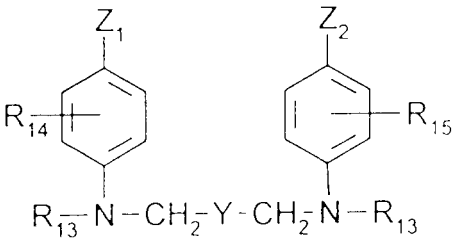
R_{11} representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, de bromo, de yodo o de flúor, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, hidroxialcoxi de C_1-C_4, acetilaminoalcoxi de C_1-C_4, mesilaminoalcoxi de C_1-C_4 o carbamoilaminoalcoxi de C_1-C_4,

R_{12} representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C_1-C_4.

Entre las parafenilendiaminas de fórmula (III) indicadas anteriormente, se pueden más particularmente citar la parafenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-cloro parafenilendiamina, la 2,3-dimetil parafenilendiamina, la 2,6-dimetil parafenilendiamina, la 2,6-dietil parafenilendiamina, la 2,5-dimetil parafenilendiamina, la N,N-dimetil parafenilendiamina, la N,N-dietil parafenilendiamina, la N,N-dipropil parafenilendiamina, la 4-amino N,N-dietil 3-metil anilina, la N,N-bis-(-hidroxietil) parafenilendiamina, la 4-amino N,N-bis-(β-hidroxietil) 3-metil anilina, la 4-amino 3-cloro N,N-bis-(β-hidroxietil)anilina, la 2-β-hidroxietil parafenilendiamina, la 2-fluorparafenilendiamina, la 2-isopropil parafenilendiamina, la N-(β-hidroxipropil) parafenilendiamina, la 2-hidroximetil parafenilendiamina, la N,N-dimetil 3-metil parafenilendiamina, la N,N-(etil, β-hidroxietil) parafenilendiamina, la N-(β,γ-dihidroxipropil) parafenilendiamina, la N-(4'-aminofenil) parafenilendiamina, la N-fenil parafenilendiamina, la 2-β-hidroxietiloxi parafenilendiamina, la 2-β-acetilaminoetiloxi parafenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las parafenilendiaminas de fórmula (III) indicadas anteriormente, se prefieren muy particularmente la parafenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-isopropil parafenilendiamina, la 2-β-hidroxietil parafenilendiamina, la 2-β-hidroxietiloxi parafenilendiamina, la 2,6-dimetil parafenilendiamina, la 2,6-dietil parafenilendiamina, la 2,3-dimetil parafenilendiamina, la N,N-bis-(β-hidroxietil) parafenilendiamina, la 2-cloro parafenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las bis-fenilalquilendiaminas utilizables a título de bases de oxidación en las composiciones tintoriales listas para el empleo conformes a la invención, se pueden particularmente citar los compuestos que responden a la fórmula (IV) siguiente, y sus sales de adición con un ácido:



(IV)

en la cual:

Z_1 y X_2, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o NHR_{16} en el cual R_{16} representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C_1-C_4,

R_{13} representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, polihidroxialquilo de C_2-C_4 o aminoalquilo de C_1-C_4 cuyo resto amino puede ser substituido,

R_{14} y R_{15}, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo de C_1-C_4,

Y representa un radical tomado entre el grupo constituido por los radicales siguientes:

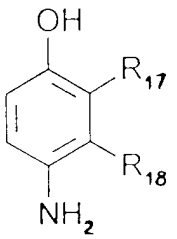
$$-(CH_2)_n;\ -(CH_2)_m\text{-O-}(CH_2)_m;\ -(CH_2)_m\text{-CHOH-}(CH_2)_m \text{ y } -(CH_2)_m\text{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}\text{-}(CH_2)_m\text{- ;}$$

en los cuales n es un número entero comprendido entre 0 y 8 inclusive y m es un número entero comprendido entre 0 y 4 inclusive.

Entre las bis-fenilalquilendiaminas de fórmulas (IV) indicadas anteriormente, se pueden más particularmente citar el N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil)etilendiamina, la N,N'-bis-(4-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(4-metilaminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(etil) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-metilfenil) etilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre estas bis-fenilalquilendiaminas de fórmula (IV), el N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) 1,3-diamino propanol o una de sus sales de adición con un ácido se prefieren particularmente.

Entre los para-aminofenoles utilizables a título de bases de oxidación en las composiciones tintoriales listas para la utilización conformes a la invención, se pueden particularmente citar los compuestos que responden a la fórmula (V) siguiente, y sus sales de adición con un ácido:



(V)

en la cual:

R_{17} representa un átomo de hidrógeno o de flúor, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4), aminoalquilo de C_1-C_4 o hidroxialquil(C_1-C_4)aminoalquilo de C_1-C_4,

R_{18} representa un átomo de hidrógeno o de flúor, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, polihidroxialquilo de C_2-C_4, aminoalquilo de C_1-C_4, cianoalquilo de C_1-C_4 o alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4),

entendiéndose que al menos uno de los radicales R_{17} o R_{18} representa un átomo de hidrógeno.

Entre los para-aminofenoles de fórmula (V) indicados anteriormente, se pueden más particularmente citar el para-aminofenol, el 4-amino 3-metil fenol, el 4-amino 3-fluoro fenol, el 4-amino 3-hidroximetil fenol, el 4-amino 2-metil fenol, el 4-amino 2-hidroximetil fenol, el 4-amino 2-metoximetil fenol, el 4-amino 2-aminometil fenol, el 4-amino 2-(β-hidroxietil aminometil) fenol, el 4-amino 2-fluorofenol, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los ortoaminofenoles utilizables a título de bases de oxidación en las composiciones tintoriales listas para la utilización conformes a la invención, se pueden más particularmente citar el 2-amino fenol, el 2-amino 5-metil fenol, el 2-amino 6-metil fenol, el 5-acetamido 2-amino fenol, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las bases heterociclicas utilizables a título de bases de oxidación en las composiciones tintoriales listas para la utilización conformes a la invención, se pueden más particularmente citar los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos, los derivados pirazolicos, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los derivados piridínicos, se pueden más particularmente citar los compuestos descritos por ejemplo en las patentes GB 1 026 978 y GB 1 153 196, como la 2,5-diaminopiridina, y sus sales de adición con un ácido.

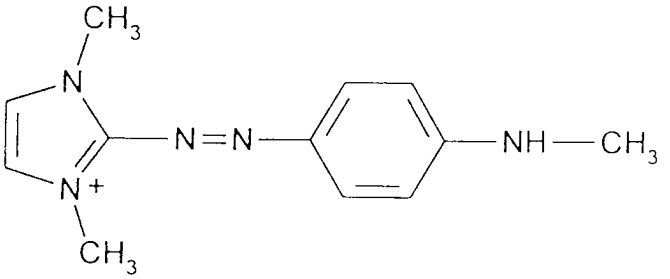
Entre los derivados pirimidínicos, se pueden más particularmente citar los compuestos descritos por ejemplo en las patentes alemana DE 2.359.399 o japonesa JP 88.169 571 y JP 91-333 495, como la 2,4,5,6-tetra-aminopirimidina, la 4-hidroxi 2,5,6-triaminopirimidina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los derivados pirazólicos, se pueden más particularmente citar los compuestos descritos en las patentes DE 3.843 892, DE 4.133 957 y solicitudes de patente WO 94/08969 y WO 94/08970 como el 4,5-diamino 1-metil pirazol, el 3,4-diamino pirazol, el 4,5-diamino 1-(4'-clorobencil)pirazol, y sus sales de adición con un ácido.

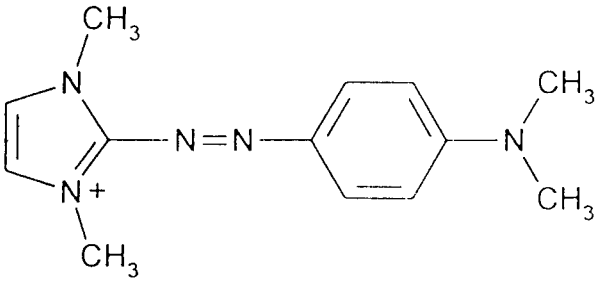
Entre los meta-aminofenoles de fórmula (I) utilizables a título de copulador en las composiciones tintoriales listas para la utilización conformes a la invención, se pueden más particularmente citar el 5-amino 2-metoxi fenol, el 5-amino 2-(β-hidroxietiloxi)fenol, el 5-amino 2-metil fenol, el 5-N-(β-hidroxietil)amino 2-metil fenol, el 5-N-(β-hidroxietil)amino 4-metoxi 2-metil fenol, el 5-amino 4-metoxi 2-metil fenol, el 5-amino 4-cloro 2-metil fenol, el 5-amino 2,4-dimetoxi fenol, el 5-(γ-hidroxipropilamino) 2-metil fenol, y sus sales de adición con un ácido.

Los colorantes directos catiónicos de fórmula (II) utilizables en las composiciones tintoriales listos para la utilización conformes a la invención, son compuestos conocidos y se describen por ejemplo en

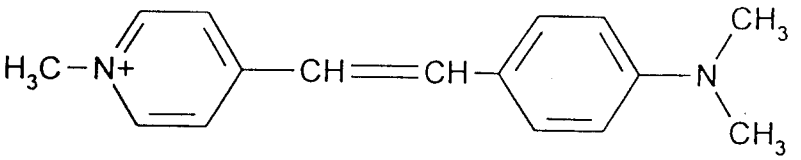
las solicitudes de patente WO 95/01772, WO 95/15144 y EP-A-0 714.954. Entre los colorantes directos catiónicos de fórmula (II) utilizables en las composiciones tintoriales listas para la utilización conformes a la invención, se pueden más particularmente citar los compuestos que responden a las estructuras (II1) a (II43) siguientes:



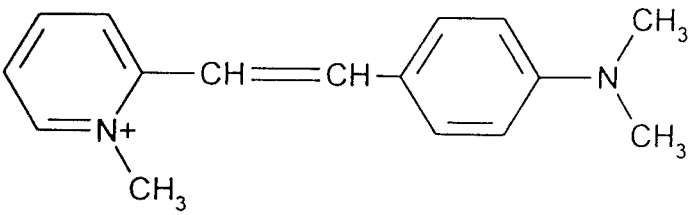
(II1)



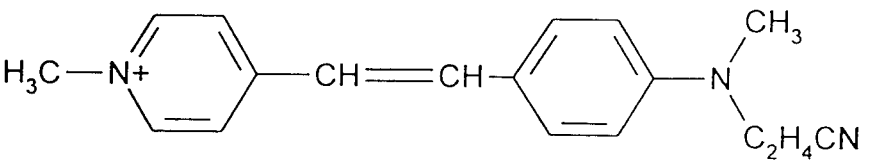
(II2)



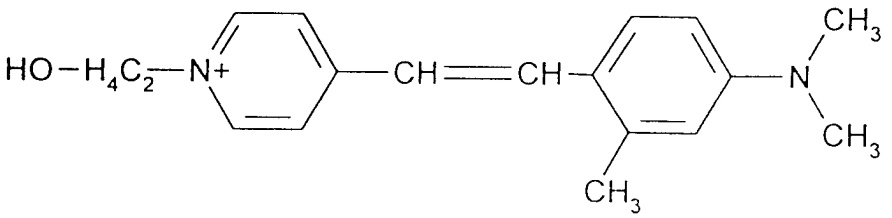
(II3)



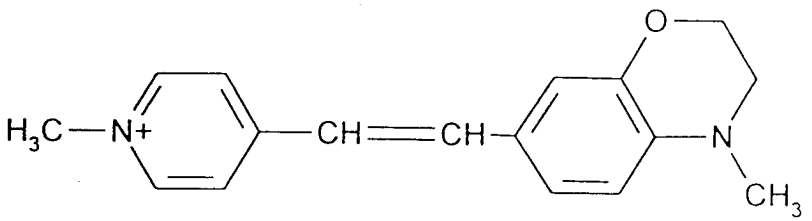
(II4)



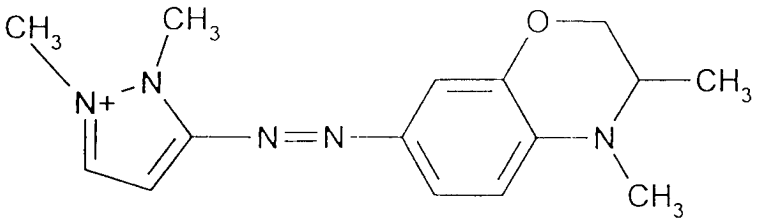
(II5)



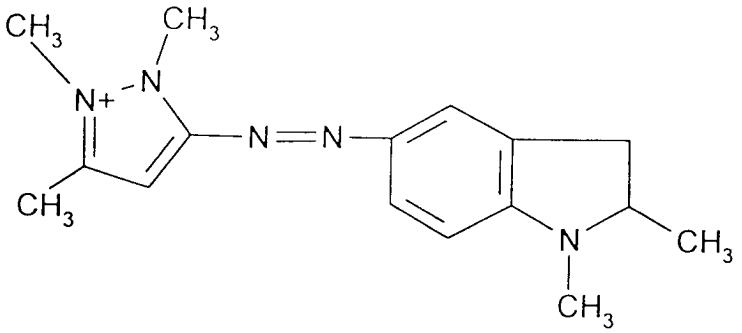
(II6)



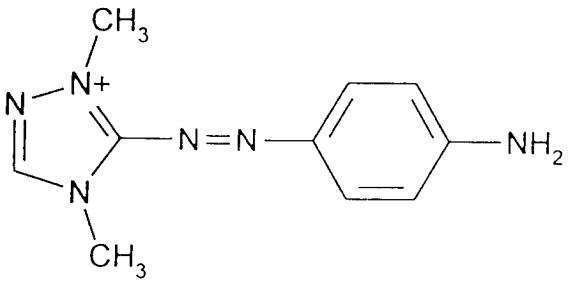
(II7)



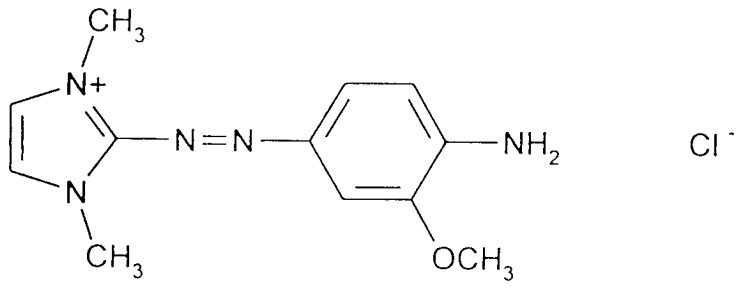
(II8)



(II9)

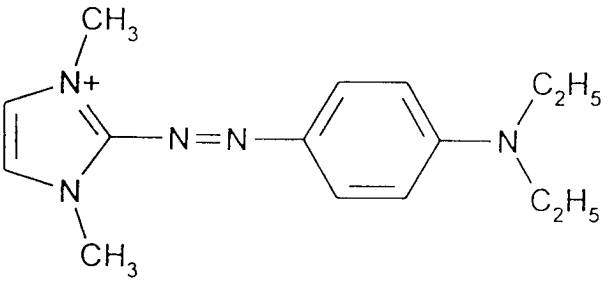


(II10)



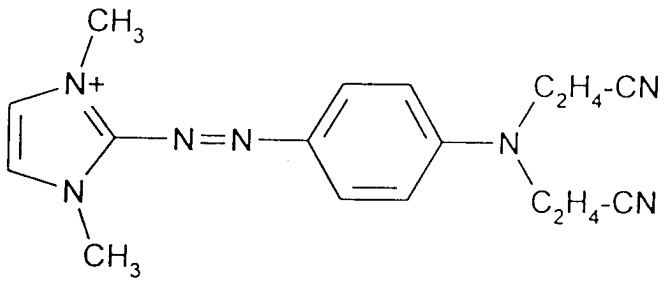
Cl⁻ (II11)

,



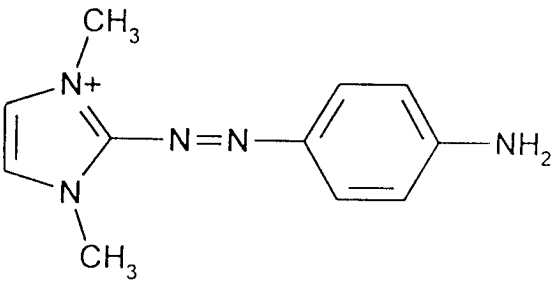
Cl⁻ (II12)

,



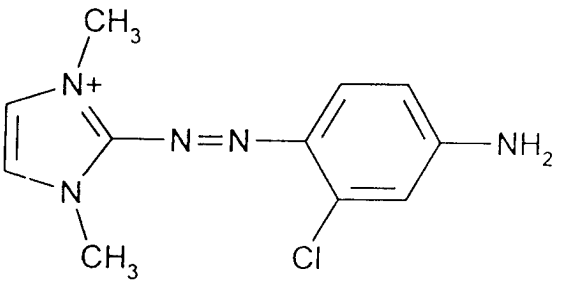
Cl⁻ (II13)

,



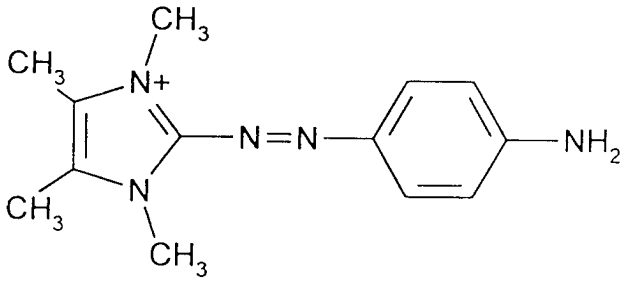
Cl⁻ (II14)

,



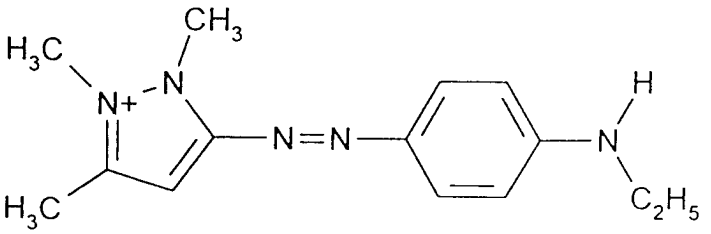
Cl⁻ (II15)

,



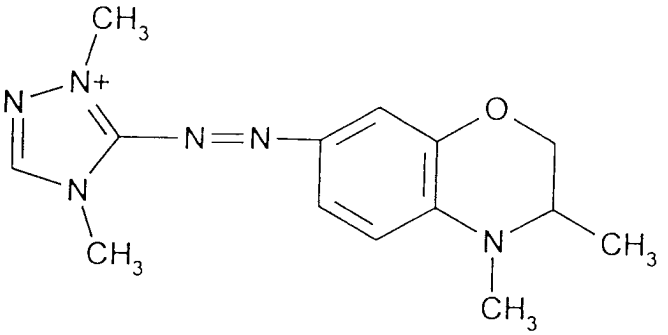
Cl⁻ (II16)

,



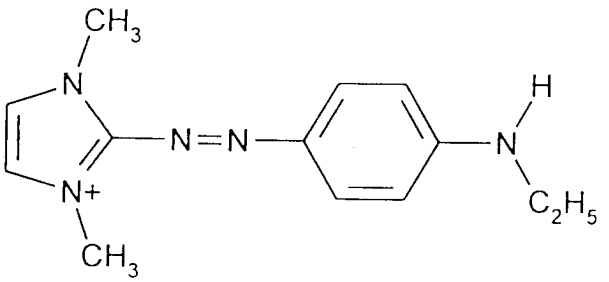
Cl⁻ (II17)

,



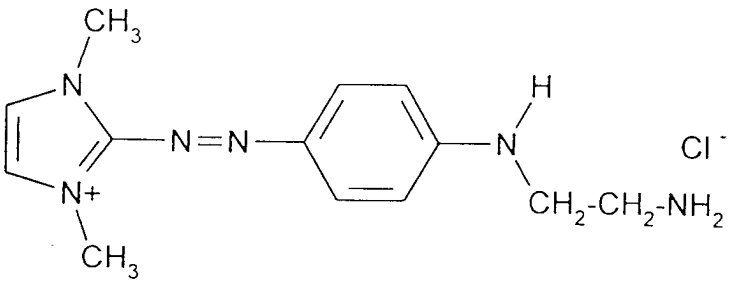
Cl⁻ (II18)

,



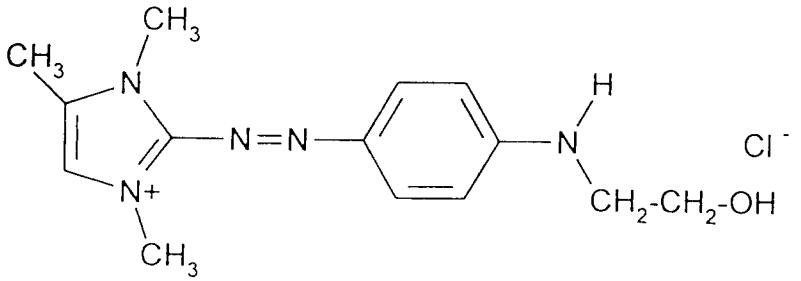
Cl⁻ (II19)

,

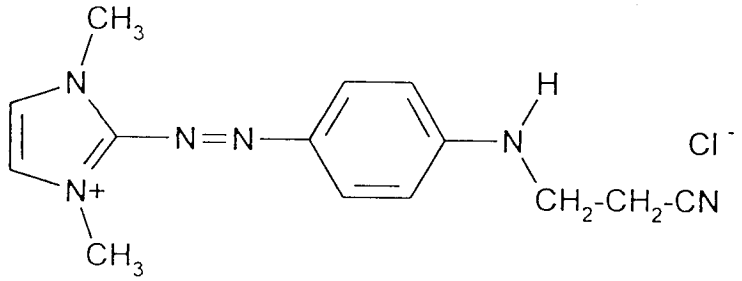


Cl⁻ (II20)

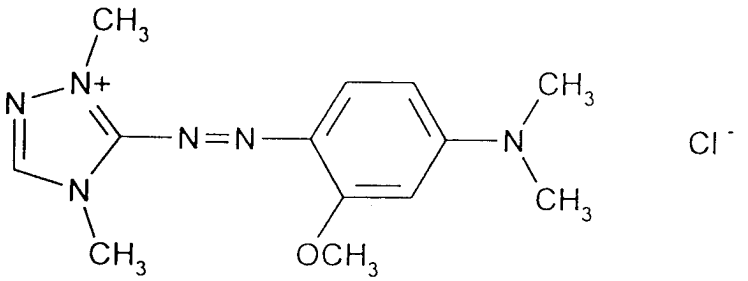
,



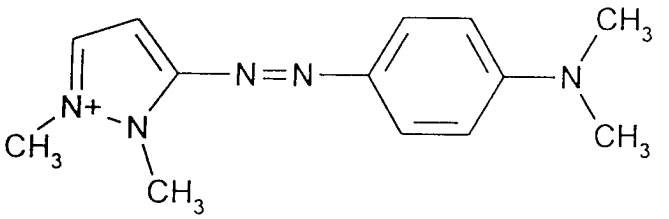
(II21)



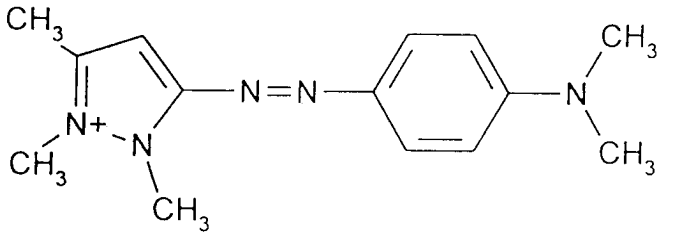
(II22)



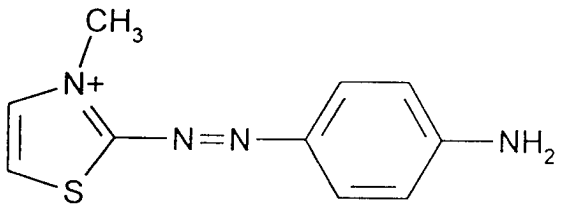
(II23)



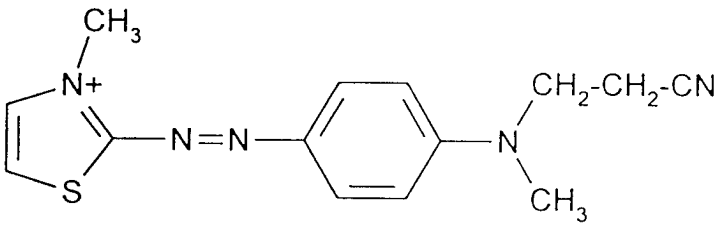
(II24)



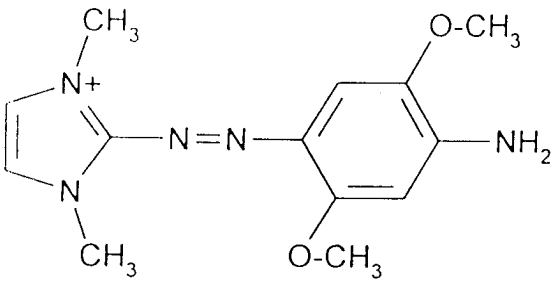
(II25)



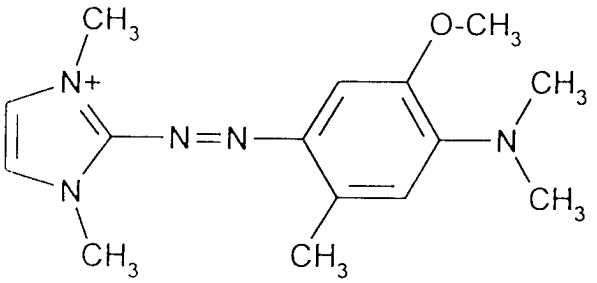
Cl^- (II26)



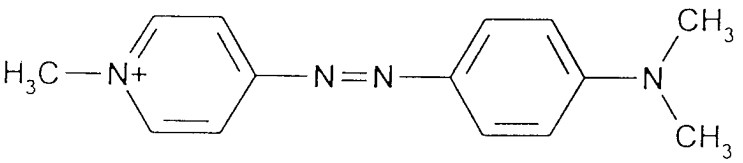
Cl^- (II27)



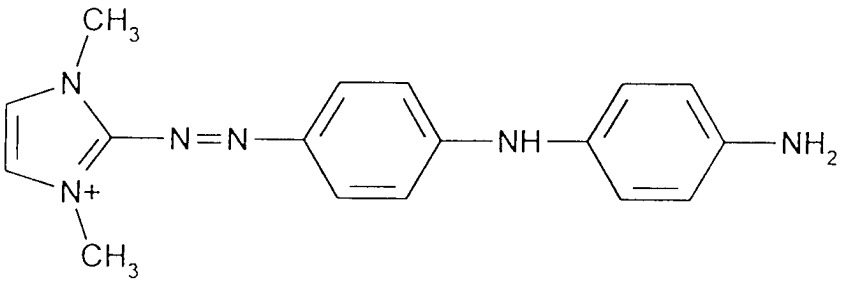
Cl^- (II28)



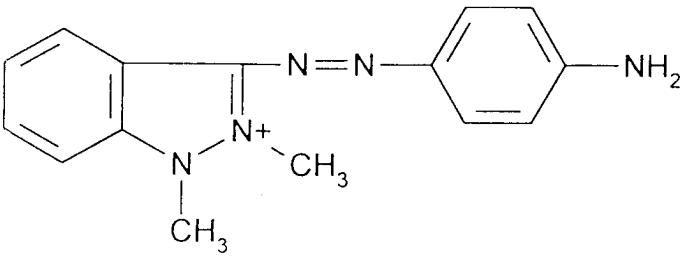
Cl^- (II29)



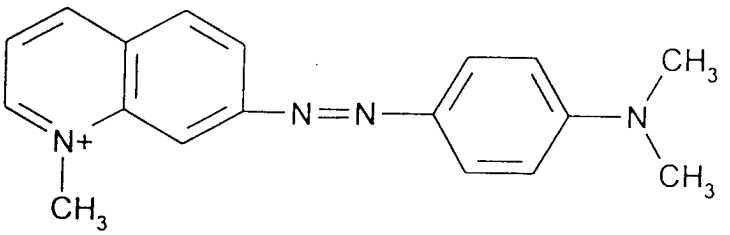
Cl^- (II30)



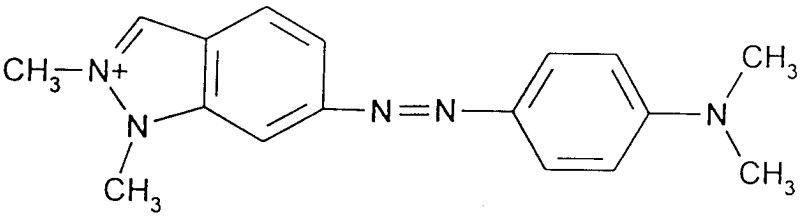
(II31)



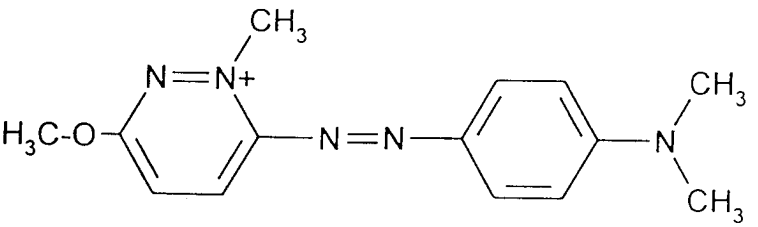
(II32)



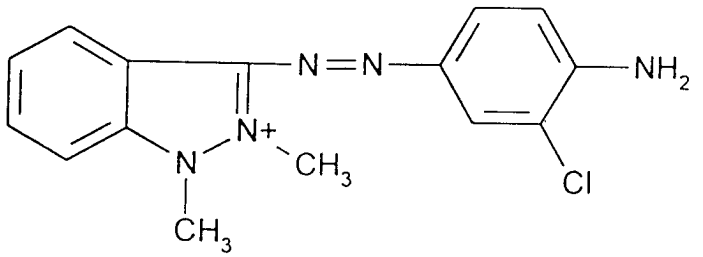
(II33)



(II34)

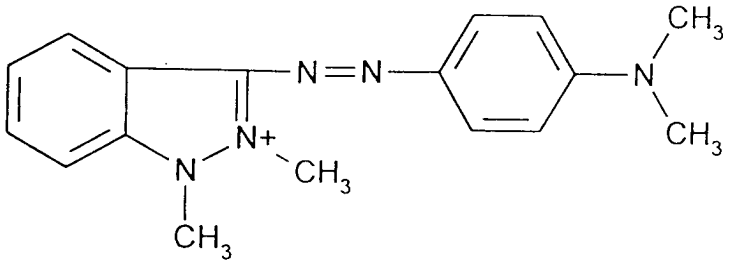


(II35)



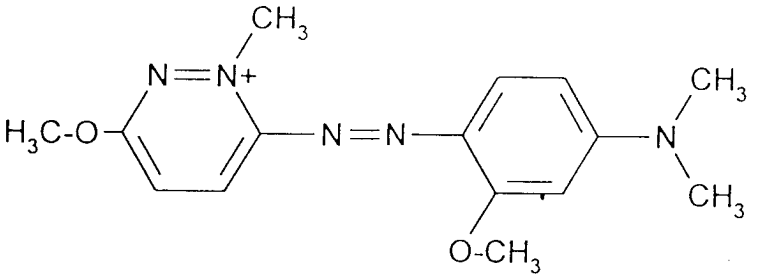
(II36)

,



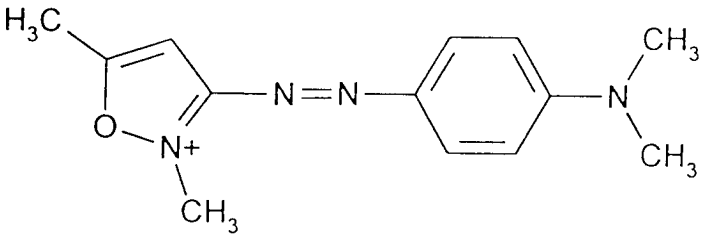
(II37)

,



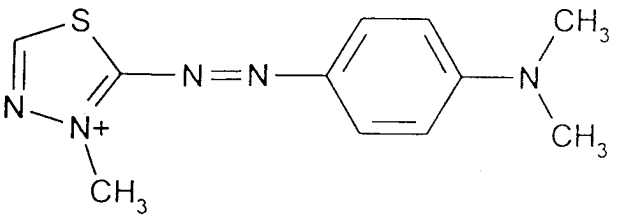
(II38)

,



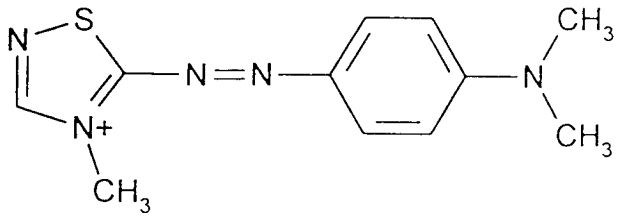
(II39)

,

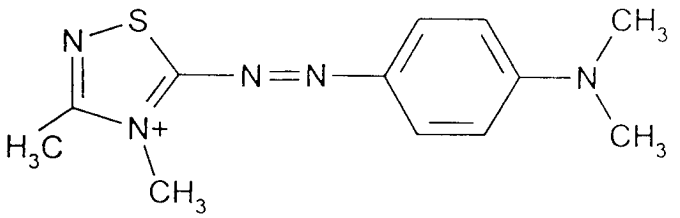


(II40)

,

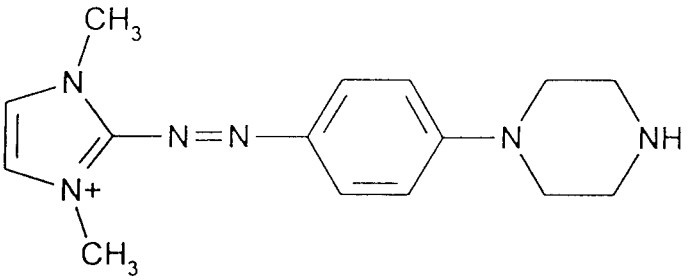


(II41)



(II42)

y



(II43)

Entre los compuestos de estructuras (II1) a (II43) descritos anteriormente, se prefieren muy particularmente los compuestos que responde a las estructuras (II1), (II2), (II14) Y (II31),

Las sales de adición con un ácido utilizables en el marco de las composiciones tintoriales de la invención son particularmente elegidas entre los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos y los tartratos.

El agente oxidante presente en la composición tintorial es elegido entre los agentes oxidantes clásicamente utilizados en coloración por oxidación y de preferencia entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, los persales tales como los perboratos y persulfatos. El peróxido de hidrógeno es particularmente preferido.

La o las bases de oxidación representan de preferencia de 0,0001 al 10 % en peso aproximadamente del peso total de la composición tintorial lista para la utilización y aún más preferentemente de 0,001 a 5 % en peso de aproximadamente este peso.

El o los meta-aminofenoles de fórmula (I) tales como los definidos anteriormente representan de preferencia de 0,0001 a 5 % en peso aproximadamente del peso total de la composición tintorial lista para la utilización y aún más preferentemente de 0,005 al 3 % en peso aproximadamente de este peso.

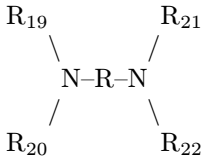
El o los colorantes directos catiónicos de fórmula (II) conformes a la invención, representan de preferencia de 0,001 al 10 % en peso aproximadamente del peso total de la composición tintorial lista para la utilización y aún más preferentemente de 0,05 a 2 % en peso aproximadamente de este peso.

El pH de la composición tintorial tal como se ha definido anteriormente se encuentra generalmente comprendido entre 5 y 12 aproximadamente. Puede ajustarse al valor deseado por medio de agentes acidulantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en el teñido de fibras queratínicas.

Entre los agentes acidulantes, se pueden citar, a título de ejemplos, los ácidos minerales u orgánicos

como el ácido clorhídrico, el ácido ortofosfórico, los ácidos carboxílicos como el ácido tártrico, el ácido cítrico, el ácido láctico, los ácidos sulfónicos.

Entre los agentes alcalinizantes, se pueden citar, a título de ejemplos, el amoniaco, los carbonatos alcalinos, las alcanolaminas tales como las mono-, di- y trietanolaminas así como sus derivados, los hidróxidos de sodio o de potasio y los compuestos de fórmula (VI) siguiente:



(VI)

en la cual R es un resto propileno eventualmente sustituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C_1-C_4; R_{19}, R_{20}, R_{21} y R_{22}, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4 o hidroxialquilo de C_1-C_4.

La composición tintorial conforme a la invención puede también contener, además de los colorantes definidos anteriormente, otras copuladores y/o otros colorantes directos.

El medio adecuado para el teñido (o soporte) de la composición tintorial lista para la utilización conforme a la invención está generalmente constituido por agua o por una mezcla de agua y por al menos un disolvente orgánico para solubilizar los compuestos que no fuesen lo suficientemente solubles en agua. A título de disolvente orgánico, se pueden por ejemplo citar los alcanoles inferiores de C_1-C_4, tales como el etanol y el isopropanol; el glicerol; los glicoles y éteres de glicoles como el 2-butoxietanol, el propilenglicol, el monometileter de propilenglicol, el monoetileter y el monometileter del dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico o el fenoxietanol, los productos similares y sus mezclas.

Los disolventes pueden encontrarse presentes en unas proporciones de preferencia comprendidas entre un 1 y un 40 % en peso aproximadamente con relación al peso total de la composición tintorial, y aún más preferentemente entre el 5 % y el 30 % en peso aproximadamente.

Las composiciones tintoriales listas para la utilización conformes a la invención pueden igualmente incluir diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para el teñido de los cabellos, tales como agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no-iónicos, anfóteros o sus mezclas, polímeros aniónicos, catiónicos, no-iónicos, anfóteros , o sus mezclas, agentes espesantes minerales u orgánicos, agentes antioxidantes, agentes de penetración, agentes secuestrantes, perfumes, tampones, agentes dispersantes, agentes de acondicionamiento, agentes filmógenos, agentes conservantes, agentes opacificantes.

Bien entendido, el experto en la materia cuidará de elegir el o los eventuales compuestos complementarios mencionados anteriormente de forma tal que las propiedades ventajosas relacionadas intrínsecamente con la composición tintorial lista para la utilización conforme a la invención no sean, o substancialmente, alteradas por la o las adiciones consideradas.

Las composiciones tintoriales listas para la utilización conformes a la invención pueden presentarse en diversas formas, tales como en forma de líquidos, de cremas, de geles, o de cualquier otra forma adecuada para realizar un teñido de las fibras queratínicas, y particularmente de los cabellos humanos.

La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de teñido de las fibras queratínicas y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como los cabellos que utilizan la composición tintorial lista para la utilización tal como se ha definido anteriormente.

Según este procedimiento, se aplica sobre las fibras la composición tintorial lista para la utilización tal como se ha definido anteriormente, y se deja reposar durante 3 a 40 minutos aproximadamente, de preferencia de 5 a 30 minutos aproximadamente, después de lo cual se aclara, se lava eventualmente con champú, se aclara de nuevo y se seca.

Según una primera forma de realización preferida, el procedimiento comprende una etapa preliminar consistente en almacenar en forma separada, por una parte, una composición (A) que comprende, en un medio adecuado para el teñido, al menos una base de oxidación, al menos un copulador seleccionado entre los meta-aminofenoles de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente y al menos un colorante directo catiónico seleccionado entre los compuestos de fórmula (II) tal como se ha definido anteriormente

y, por otra parte, una composición (B) que incluye, en un medio adecuado para el teñido, al menos un agente oxidante tal como se ha definido anteriormente, y en proceder a su mezcla en el momento de la utilización antes de aplicar esta mezcla sobre las fibras queratínicas.

Según una segunda forma de realización preferida, el procedimiento incluye una etapa preliminar consistente en almacenar en forma separada, por una parte, una composición (A) que comprende, en un medio adecuado para el teñido al menos una base de oxidación, al menos un copulador seleccionado entre los meta-aminofenoles de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente; por otra parte una composición (A') que comprende, en un medio adecuado para el teñido, al menos un colorante directo catiónico seleccionado entre los compuestos de fórmula (II) tal como la definida anteriormente, y por último, una composición (B) que incluye, en un medio adecuado para el teñido, al menos un agente oxidante tal como se ha definido anteriormente, y en proceder a su mezcla en el momento de la utilización antes de aplicar esta mezcla a las fibras queratínicas.

La composición (A') utilizada según esta segunda variante del procedimiento conforme a la invención, puede eventualmente presentarse en forma de polvo, el o los colorantes directos catiónicos de fórmula (II) conforme a la invención constituyendo entonces por si solo(s) la totalidad de la indicada composición (A') o dispersandose eventualmente en un excipiente pulverulento orgánico y/o mineral.

Cuando se encuentra presente en la composición A', el excipiente orgánico puede ser de origen sintético o vegetal y es elegido particularmente entre los polímeros sintéticos reticulados y no reticulados, los polisacáridos como las celulosas y los almidones modificados o no así como los productos naturales que los incluyen tales como el serrín de madera y las gomas vegetales (guar, algarroba, xantano, etc...).

Cuando está presente en la composición (A'), el excipiente mineral puede estar constituido por óxidos metálicos tales como los óxidos de titanio, los óxidos de aluminio, el caolín, el talco, los silicatos, la mica y las sílices.

Un excipiente ventajosamente preferido según la invención es el serrín de madera.

La composición (A') en polvo puede también incluir ligantes o productos de recubrimiento en una cantidad que no sobrepase preferentemente el 3 % en peso aproximadamente del total de la indicada composición (A').

Estos ligantes son preferentemente elegidos entre los aceites y los cuerpos grasos líquidos de origen mineral, sintético, animal o vegetal.

La composición (A') puede eventualmente también contener otros adyuvantes, en estado de polvo, en particular agentes tensioactivos de cualquier naturaleza, agentes de acondicionamiento del cabello como por ejemplo polímeros catiónicos, etc...

Otro objeto de la invención es un dispositivo de varios compartimientos o "kit" de teñido o cualquier otro sistema de acondicionamiento de varios compartimientos de los cuales un primer compartimiento incluye la composición (A) tal como se ha definido anteriormente, un segundo compartimiento eventual incluye la composición (A') tal como se ha definido anteriormente cuando la misma está presente y un tercer compartimiento incluye la composición oxidante (B) tal como se ha definido anteriormente. Estos dispositivos pueden estar equipados de un medio que permite proporcionar a los cabellos la mezcla deseada, tal como los dispositivos descritos en la patente FR-A-2.586.913 a nombre de la firma solicitante.

Los ejemplos que siguen están destinados para ilustrar la invención sin limitar por ello el alcance.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 4

Se prepararon las composiciones 1 (A) a 4 (A), conformes a la invención, siguientes (contenidos en gramos):

Composición	1(A)	2(A)	3(A)	4(A)
Paratoluilendiamina	0,25	-	-	-
Para-aminofenol	0,30	0,50	0,15	-
Parafenilendiamina	-	0,20	-	0,30
5-N-(β-hidroxietil)amino 2-metil fenol	0,5	0,8	0,17	-
5-amino 2-metil fenol	-	-	-	0,30
Colorante catiónico de estructura (II2)	0,15	-	-	-
Colorante catiónico de estructura (II14)	-	0,20	0,05	-
Colorante catiónico de estructura (II1)	-	-	-	0,1
Soporte de tinte común (*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua c.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

(*) *Soporte de tinte común*:

- Alcohol oléico poliglicelorado en 2 moles de glicerol 4,0 g
- Alcohol oléico poliglicerolado en 4 moles de glicerol, al 78 % de materias activas (M.A.) 5,69 g M.A.
- Acido oléico 3,0 g
- Amina oléica en 2 moles de óxido de etileno vendida bajo la denominación ETHOMEEN 012 por la Sociedad AKZO 7,0 g
- Laurilamino succinamato de dietilaminopropilo, sal de sodio, al 55 % de M.A. 3,0 g M.A.
- Alcohol oléico 5,0 g
- Dietanolamida de ácido oléico 12,0 g
- Propilenglicol 3,5 g
- Alcohol etílico 7,0 g
- Dipropilenglicol 0,5 g
- Monometileter de propilenglicol 9,0 g
- Metabisulfito de sodio en solución acuosa, al 35 % de M.A. 0,455g M.A.
- Acetato de amonio 0,8 g
- Antioxidante, secuestrante c.s.
- Perfume, conservante c.s.
- Amoniaco al 20 % de NH_3 10,0 g

En el momento de la utilización, se mezcló cada una de estas composiciones 1 (A) a 4 (A) con una cantidad igual de una composición (B) constituida por una solución de peróxido de hidrógeno en 20 volúmenes (6 % en peso).

Cada composición resultante (composición lista para la utilización conforme a la invención) se aplicó durante 30 minutos sobre mechas de cabellos grises naturales al 90 % de blancos. Las mechas de cabellos se aclararon seguidamente, se lavaron con un champú standard y luego se secaron.

Las mechas de cabellos se tiñeron en las tonalidades que figuran en la tabla dada a continuación:

Ejemplo [composición]	Tonalidad obtenida
1[1(A)]	Rubio oscuro con reflejo rojo intenso
2[2(A)]	Rubio con reflejo cuproso rojo intenso
3[3(A)]	Rubio claro con reflejo cuproso rojo
4[4(A)]	Rubio con reflejo violeta rojo

Las tonalidades obtenidas han presentado una tenacidad muy buena a los lavados con champú ulteriores.

Según una variante de la invención, los colorantes directos catiónicos de estructuras (II2), (II14) y (II1) puede incorporarse a las composiciones colorantes 1(A), 2(A), 3(A) y 4(A) en el momento de la utilización.

Ejemplo 5

Se preparó la composición 5 (A) siguiente:

- 1,4-diamino benceno 0,40 g
- 5-amino 2-metil fenol 0,45 g
- Soporte de tinte común tal como se ha descrito anteriormente para los ejemplos 1 a 4 (*)
- Agua desmineralizada c.s.p. 100 g

Se preparó la composición 5 (A') siguiente:

- Colorante catiónico de estructura (II2) 4 g
- Poliamonio cuaternario vendido bajo la denominación comercial CELQUAT SC-240 por la Sociedad National Starch 10 g
- Serrín de madera c.s.p. 100 g

En el momento de la utilización, se mezcló una parte en peso de la composición 5 (A) indicada anteriormente con 0,1 partes en peso de la composición 5 (A') y con una parte en peso de una composición (B) constituida por una solución de peróxido de hidrógeno en 20 volúmenes (6 % en peso).

La composición resultante se aplicó durante 30 minutos sobre mechas de cabellos grises naturales al 90 % de blancos. Los cabellos se aclararon seguidamente, se lavaron con champú standard y luego se secaron.

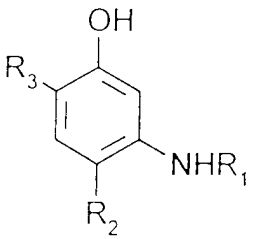
Los cabellos se tiñeron en una tonalidad castaño claro con reflejo rojo intenso que resiste muy bien a los lavados con champú ulteriores.

REIVINDICACIONES

1. Composición lista para el empleo para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, **caracterizada** por el hecho de que la misma comprende, en un medio adecuado para el tinte:

- al menos una base de oxidación,

- al menos un copulador seleccionado entre los meta-aminofenoles de fórmula (I) siguiente y sus sales de adición con un ácido:



(I)

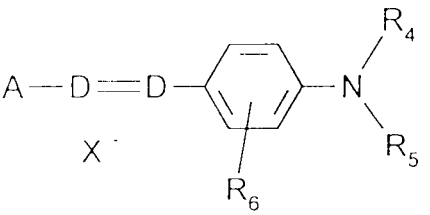
en la cual:

- R_1 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4 o polihidroxialquilo de C_2-C_4,

- R_2 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, alcoxi de C_1-C_4 o un átomo de halógeno seleccionado entre el cloro, el bromo o el flúor,

- R_3 representa un radical alquilo de C_1-C_4, alcoxi de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, polihidroxialquilo de C_2-C_4, monohidroxialcoxi de C_1-C_4 o polihidroxialcoxi de C_2-C_4,

- al menos un colorante directo catiónico seleccionado entre los compuestos de fórmula (II) siguiente:



(II)

en la cual:

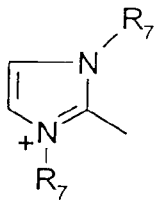
D representa un átomo de nitrógeno o el grupo -CH,

R_4 y R_5, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C_1-C_4 que puede ser substituido por un radical -CN, -OH o $-NH_2$ o forman con un átomo de carbono del ciclo bencénico un heterociclo eventualmente oxigenado o nitrogenado, que puede ser substituido por uno o varios radicales alquilo de C_1-C_4; un radical 4'-aminofenilo,

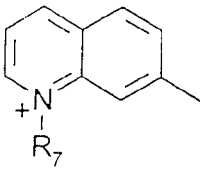
R_6 representa un átomo de hidrógeno o de halógeno seleccionado entre el cloro, el bromo, el yodo y el flúor, un radical alcoxi de C_1-C_4 o acetiloxi,

X^- representa un anión de preferencia seleccionado entre el cloruro, el metil sulfato y el acetato,

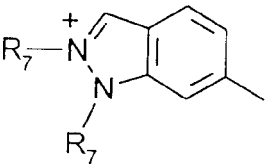
A representa un grupo seleccionado por las estructuras siguientes:



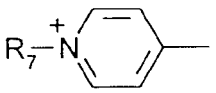
A_1 ;



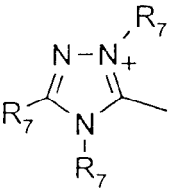
A_2 ;



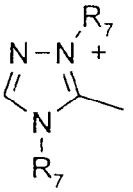
A_3 ;



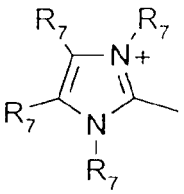
A_4 ;



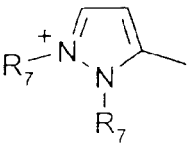
A_5 ;



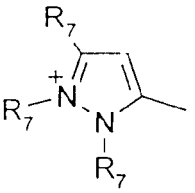
A_6 ;



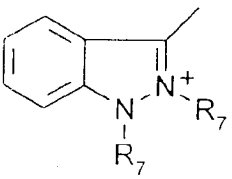
A_7 ;



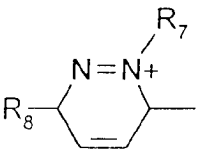
A_8 ;



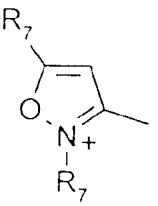
A_9 ;



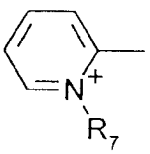
A_{10} ;



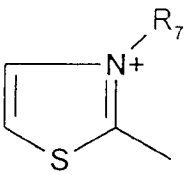
A_{11} ;



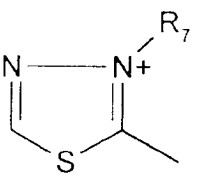
A_{12} ;



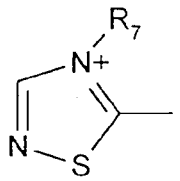
A_{13} ;



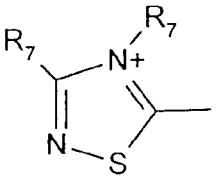
A_{14} ;



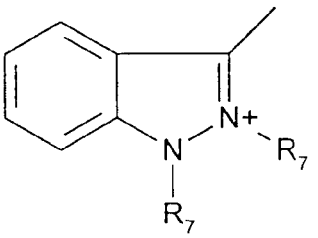
A_{15} ;



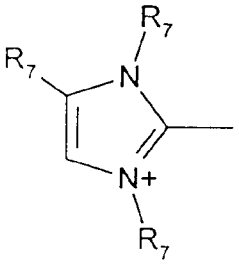
A_{16} ;



A_{17} ;



A_{18} y



A_{19}

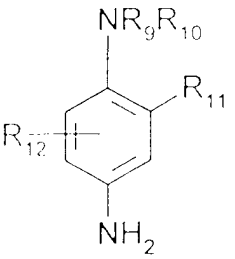
en los cuales R_7 representa un radical alquilo de C_1-C_4 que puede ser substituido por un radical hidroxilo y R_8 representa un radical alcoxi de C_1-C_4, con la condición de que cuando D representa -CH, A representa A_4 o A_{13} y cuando R_6 es diferente de un radical alcoxi, entonces R_4 y R_5 no designan simultáneamente un átomo de hidrógeno; y

- al menos un agente oxidante.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** por el hecho de que la o las bases de oxidación son elegidas entre los parafenilendiaminas, las bis-fenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los orto aminofenoles y las bases de oxidación heterocíclicas.

3. Composición según la reivindicación 2, **caracterizada** por el hecho de que la o las bases de oxidación son elegidas entre las parafenilendiaminas y los paraaminofenoles.

4. Composición según la reivindicación 2 ó 3, **caracterizada** por el hecho de que las parafenilendiaminas son elegidas entre los compuestos de fórmula (III) siguiente y sus sales de adición con un ácido:



(III)

en la cual:

R_9 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4 polihidroxialquilo de C_2-C_4, fenilo, 4'-aminofenilo o alcoxi(C_1-C_4)alquilo de C_1-C_4,

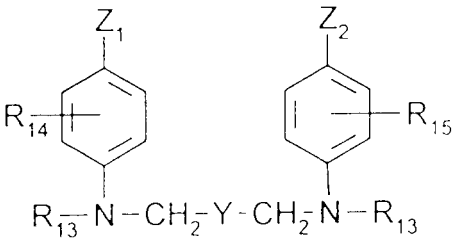
R_{10} representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4 o polihidroxialquilo de C_2-C_4,

R_{11} representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, de bromo, de yodo o de flúor, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, hidroxialcoxi de C_1-C_4, acetilaminoalcoxi de C_1-C_4, mesilaminoalcoxi de C_1-C_4 o carbamoilaminoalcoxi de C_1-C_4,

R_{12} representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C_1-C_4.

5. Composición según la reivindicación 4, **caracterizada** por el hecho de que las parafenilendiaminas de fórmula (III) son elegidas entre la parafenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-cloro parafenilendiamina, la 2,3-dimetil parafenilendiamina, la 2,6-dimetil parafenilendiamina, la 2,6-dietil parafenilendiamina, la 2,5-dimetil parafenilendiamina, la N,N-dimetil parafenilendiamina, la N,N-dietil parafenilendiamina, la N,N-dipropil parafenilendiamina, la 4-amino N,N-dietil 3-metil anilina, la N,N-bis-(β-hidroxietil) parafenilendiamina, la 4-amino N,N-bis-(β-hidroxietil) 3-metil anilina, la 4-amino 3-cloro N,N-bis-(β-hidroxietil)anilina, la 2-β-hidroxietil parafenilendiamina, la 2-fluorparafenilendiamina, la 2-isopropil parafenilendiamina, la N-(β-hidroxipropil) parafenilendiamina, la 2-hidroximetil parafenilendiamina, la N,N-dimetil 3-metil parafenilendiamina, la N,N-(etil, β-hidroxietil) parafenilendiamina, la N-(β,γ-dihidroxipropil) parafenilendiamina, la N-(4'-aminofenil) parafenilendiamina, la N-fenil parafenilendiamina, la 2-β-hidroxietiloxi parafenilendiamina, la 2-β-acetilaminoetiloxi parafenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

6. Composición según la reivindicación 2, **caracterizada** por el hecho de que las bis-fenilalquilendiaminas son elegidas entre los compuestos de fórmula (IV) siguiente, y sus sales de adición con un ácido:



(IV)

en la cual:

Z_1 y X_2, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o NHR_{16} en el cual R_{16} representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C_1-C_4,

R_{13} representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, polihidroxialquilo de C_2-C_4 o aminoalquilo de C_1-C_4 cuyo resto amino puede ser substituido,

R_{14} y R_{15}, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo de C_1-C_4,

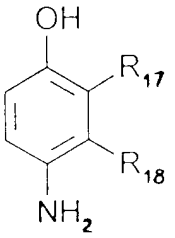
Y representa un radical tomado entre el grupo constituido por los radicales siguientes:

$$-(CH_2)_n;\ -(CH_2)_m\text{-}O\text{-}(CH_2)_m;\ -(CH_2)_m\text{-}CHOH\text{-}(CH_2)_m \quad \text{y} \quad -(CH_2)_m\text{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}\text{-}(CH_2)_m\text{-}\ ;$$

en los cuales n es un número entero comprendido entre 0 y 8 inclusive y m es un número entero comprendido entre 0 y 4 inclusive.

7. Composición según la reivindicación 6, **caracterizada** por el hecho de que las bis-fenilalquilendiaminas de fórmula (IV) son elegidas entre el N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil)etilendiamina, la N,N'-bis-(4-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(4-metilaminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(etil) N,N'-bis-(4-amino, 3'-metilfenil) etilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

8. Composición según la reivindicación 2 ó 3, **caracterizada** por el hecho de que los paraaminofenoles son elegidos entre los compuestos de fórmula (V) siguiente, y sus sales de adición con un ácido:



(V)

en la cual:

R_{17} representa un átomo de hidrógeno o de flúor, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4), aminoalquilo de C_1-C_4 o hidroxialquil(C_1-C_4)aminoalquilo de C_1-C_4,

R_{18} representa un átomo de hidrógeno o de flúor, un radical alquilo de C_1-C_4, monohidroxialquilo de C_1-C_4, polihidroxialquilo de C_2-C_4, aminoalquilo de C_1-C_4, cianoalquilo de C_1-C_4 o alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4),

entendiéndose que al menos uno de los radicales R_{17} o R_{18} representa un átomo de hidrógeno.

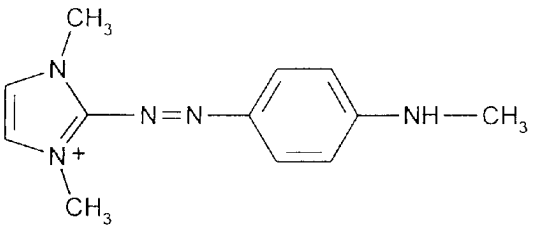
9. Composición según la reivindicación 8, **caracterizada** por el hecho de que los para-aminofenoles de fórmula (V) son elegidos entre el para-aminofenol, el 4-amino 3-metil fenol, el 4-amino 3-fluoro fenol, el 4-amino 3-hidroximetil fenol, el 4-amino 2-metil fenol, el 4-amino 2-hidroximetil fenol, el 4-amino 2-metoximetil fenol, el 4-amino 2-aminometil fenol, el 4-amino 2-(β-hidroxietil aminometil) fenol, el 4-amino 2-fluorofenol, y sus sales de adición con un ácido.

10. Composición según la reivindicación 2, **caracterizada** por el hecho de que los ortoaminofenoles son elegidos entre el 2-amino fenol, el 2-amino 5-metil fenol, el 2-amino 6-metil fenol, el 5-acetamido 2-amino fenol, y sus sales de adición con un ácido.

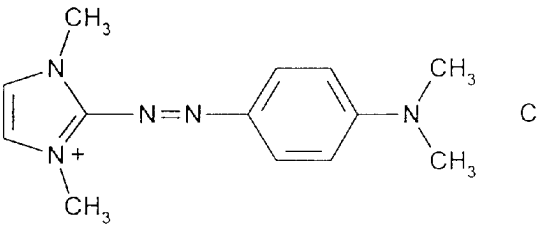
11. Composición según la reivindicación 2, **caracterizada** por el hecho de que las bases heterocíclicas son elegidas entre los derivados piridínicos, los derivados pirimidinicos, los derivados pirazolicos, y sus sales de adición con un ácido.

12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que los meta-aminofenoles de fórmula (I) son elegidos entre el 5-amino 2-metoxi fenol, el 5-amino 2-(β-hidroxietiloxi)fenol, el 5-amino 2-metil fenol, el 5-N-(β-hidroxietil)amino 2-metil fenol, el 5-N-(β-hidroxietil)amino 4-metoxi 2-metil fenol, el 5-amino 4-metoxi 2-metil fenol, el 5-amino 4-cloro 2-metil fenol, el 5-amino 2,4-dimetoxi fenol, el 5-(γ-hidroxipropilamino) 2-metil fenol, y sus sales de adición con un ácido.

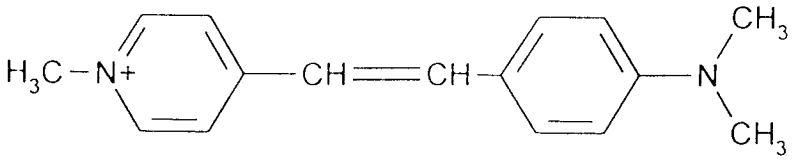
13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que los colorantes directos catiónicos de fórmula (II) son elegidos entre los compuestos que responden a las estructuras (II1) a (1143) siguientes:



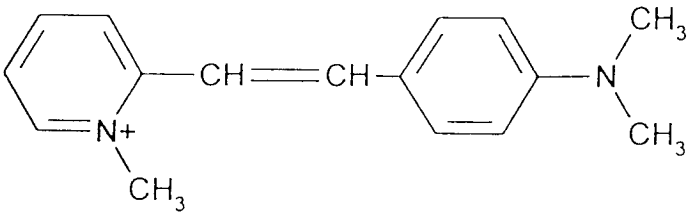
(II1)



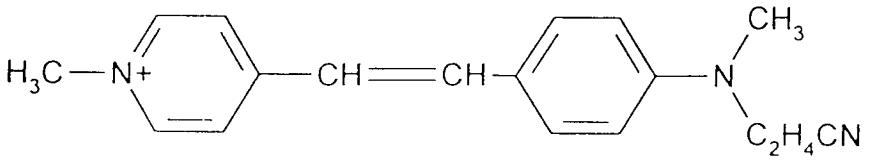
(II2)



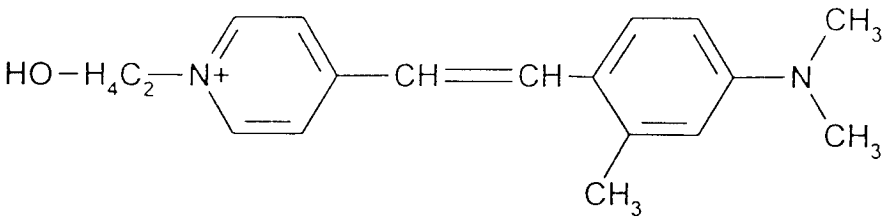
(II3)



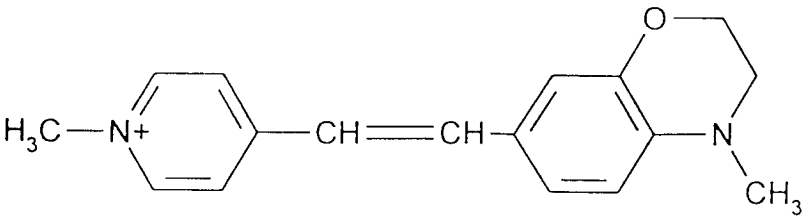
(II4)



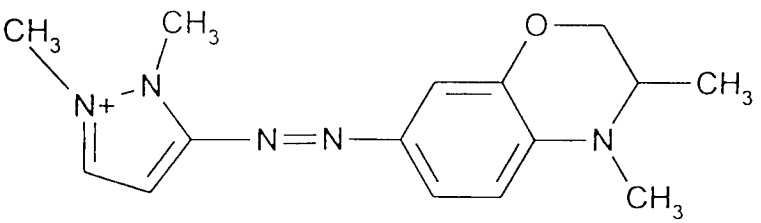
(II5)



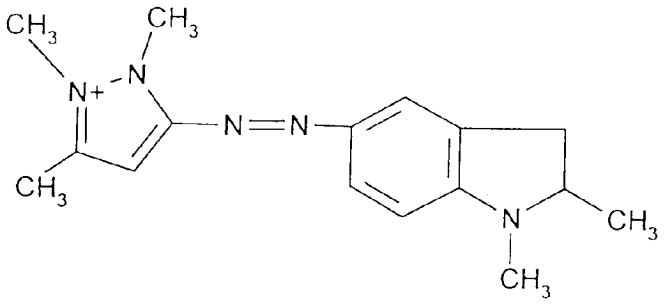
(II6)



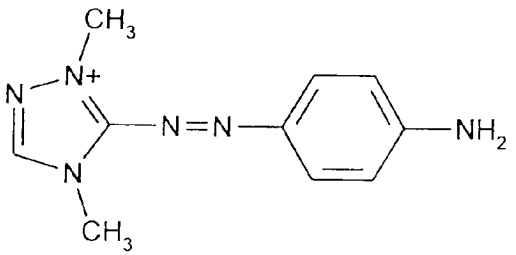
(II7)



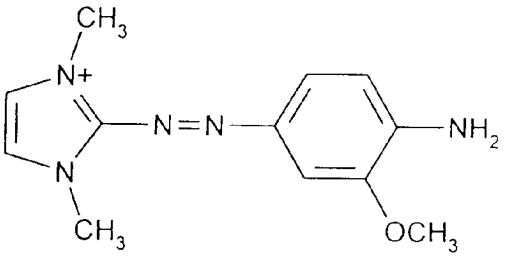
(II8)



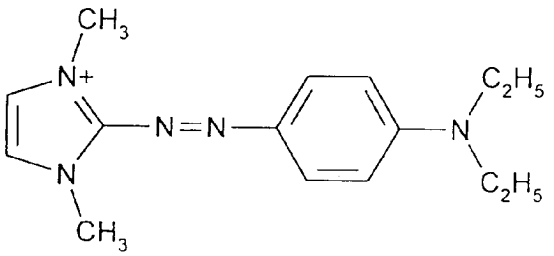
Cl⁻ (II9)



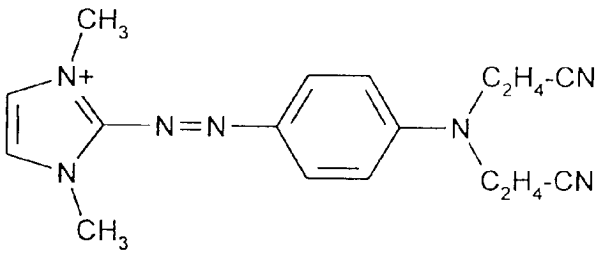
Cl⁻ (II10)



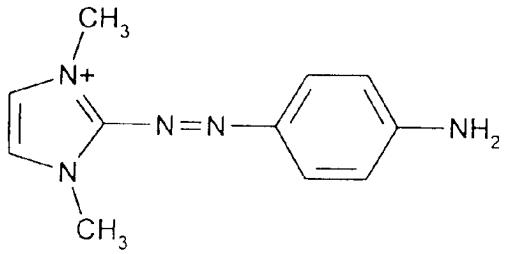
Cl⁻ (II11)



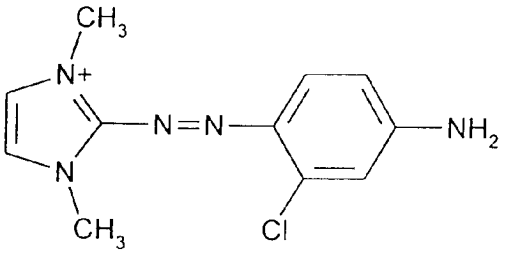
Cl⁻ (II12)



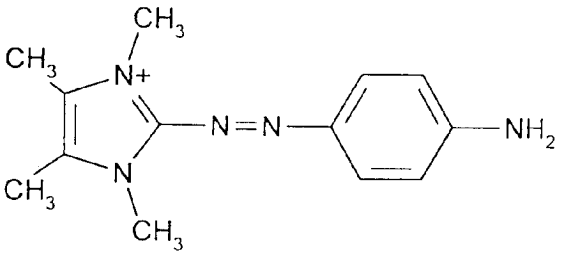
Cl⁻ (II13)



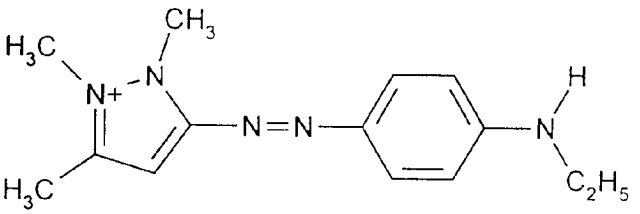
Cl⁻ (II14)



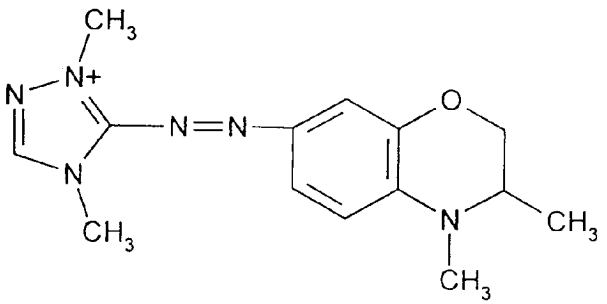
Cl⁻ (II15)



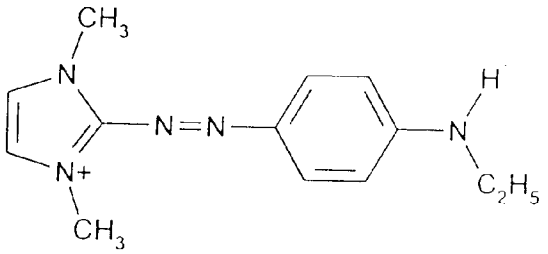
Cl⁻ (II16)



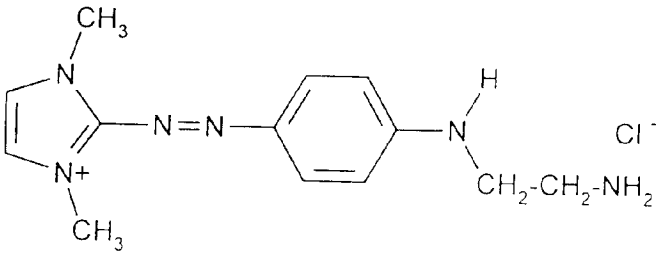
Cl⁻ (II17)



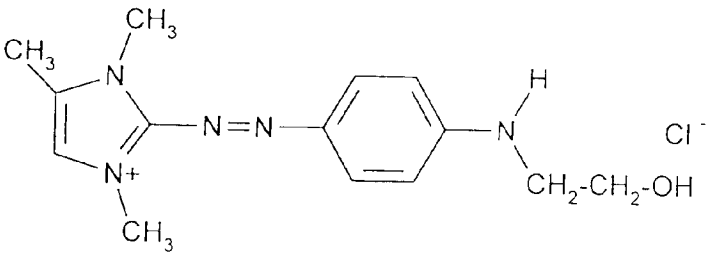
Cl⁻ (II18)



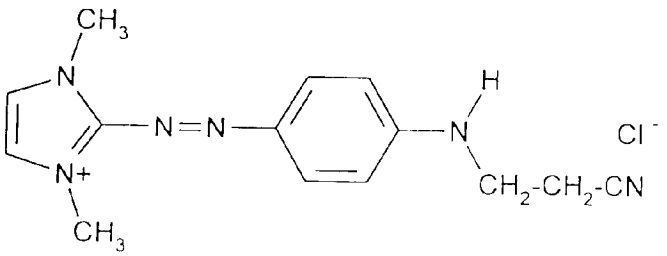
(II19)



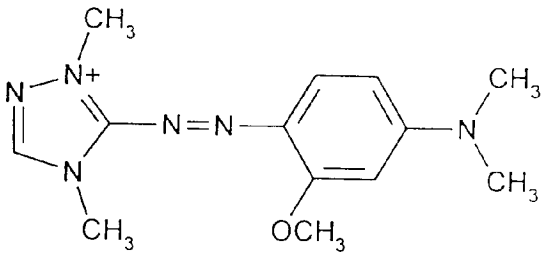
(II20)



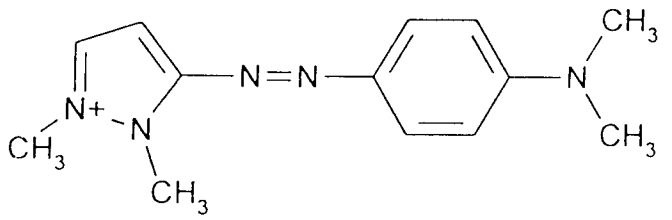
(II21)



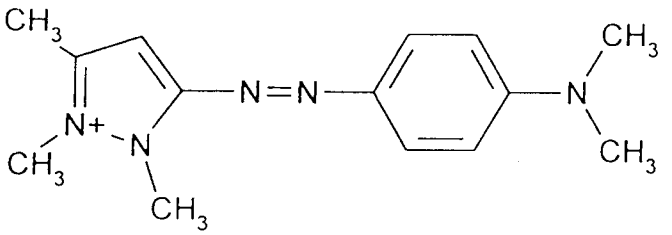
(II22)



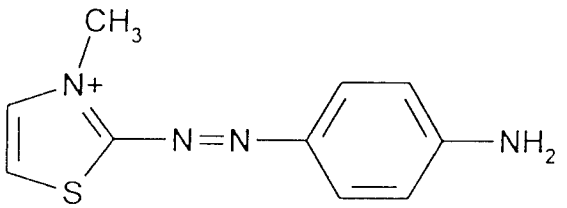
(II23)



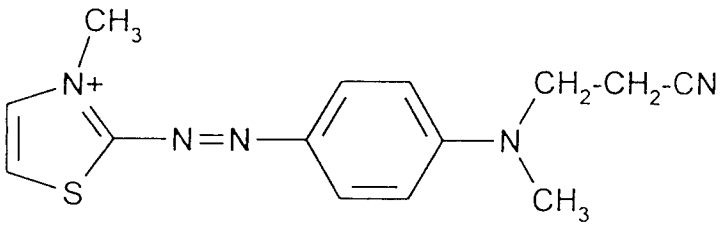
(II24)



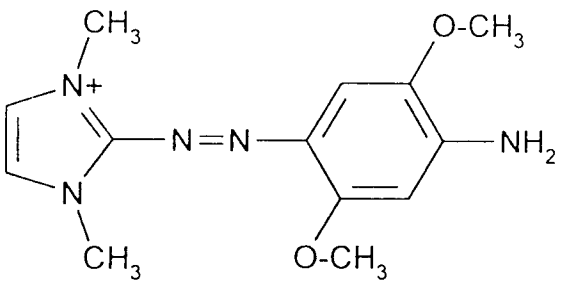
(II25)



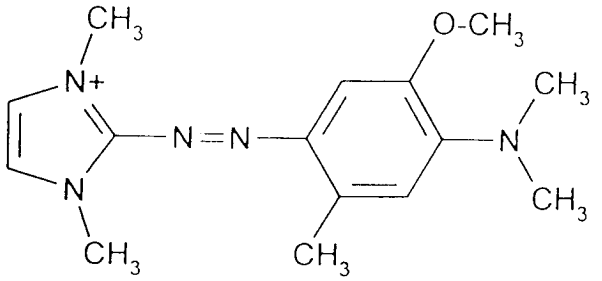
(II26)



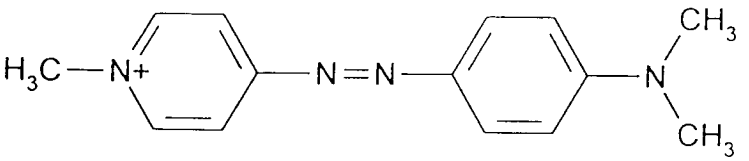
(II27)



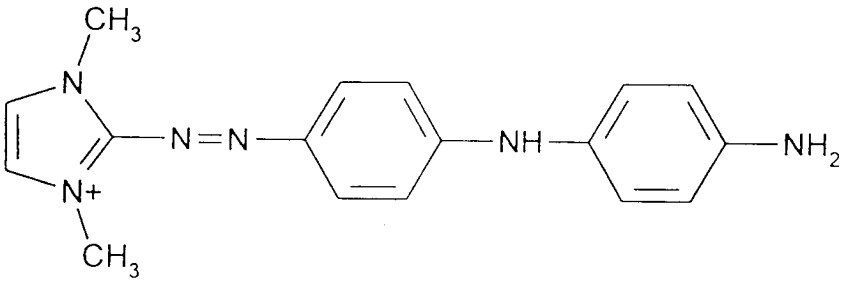
(II28)



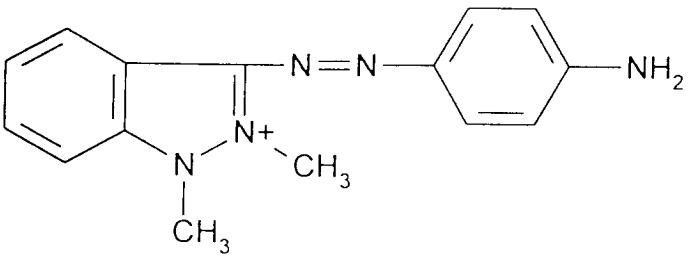
(II29)



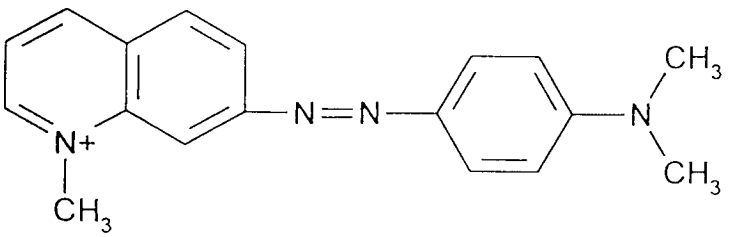
(II30)



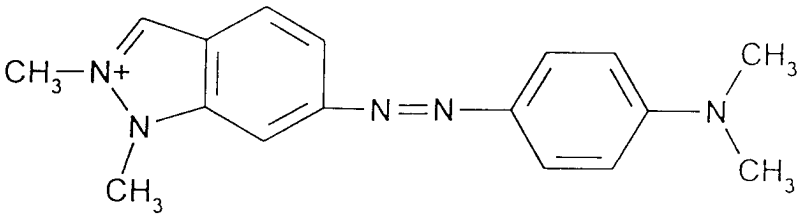
(II31)



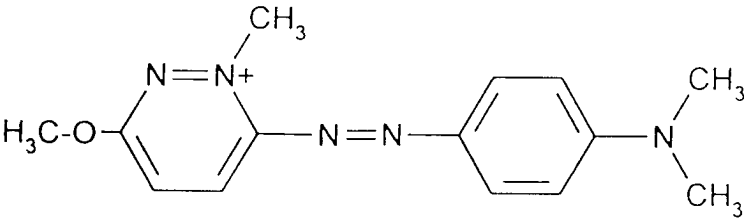
(II32)



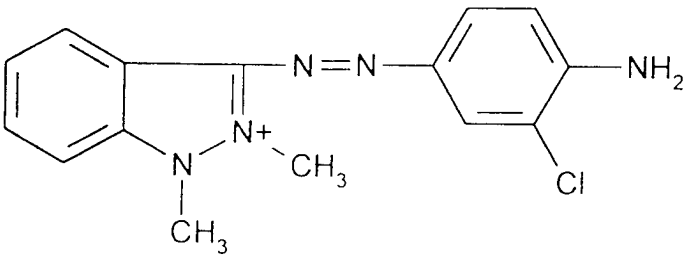
(II33)



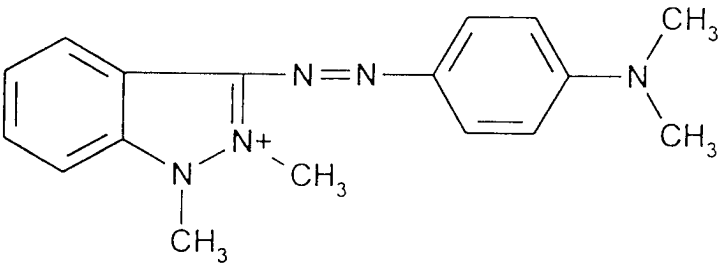
(II34)



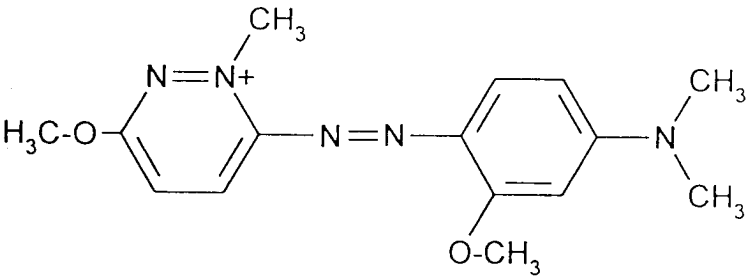
(II35)



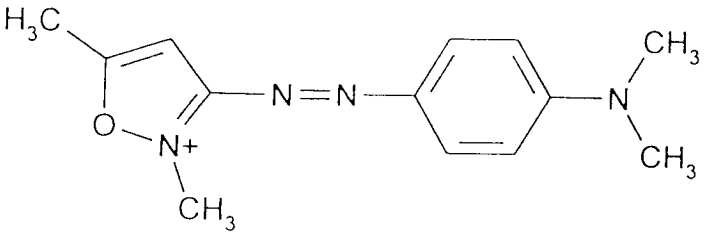
(II36)



(II37)

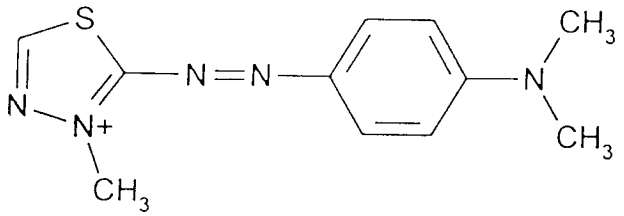


(II38)



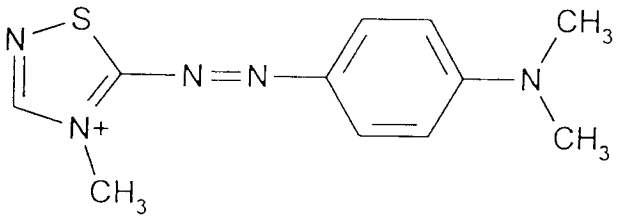
(II39)

,



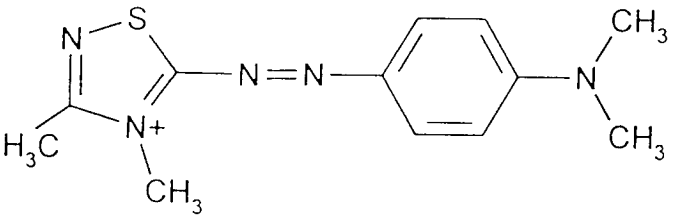
(II40)

,



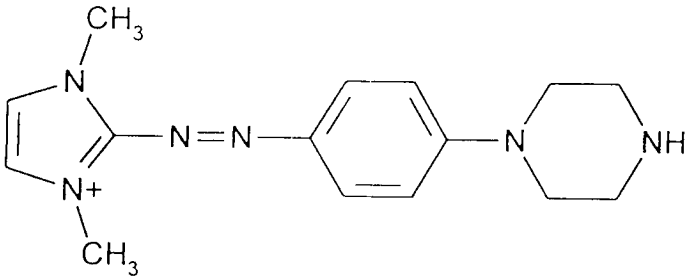
(II41)

,



(II42)

, y



(II43)

.

14. Composición según la reivindicación 13, **caracterizada** por el hecho de que los colorantes directos catiónicos de fórmula (II) son elegidos entre los compuestos que responden a las estructuras (II1), (112), (1114) y (II31).

15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que las sales de adición con un ácido son elegidas entre los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos y los tartratos.

16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que el agente oxidante es elegido entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, los persales tales como los perboratos y persulfatos.

17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que la o las bases de oxidación representan de 0,0001 a 10 % en peso del peso total de la composición tintorial lista para el empleo.

18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que el o los meta-aminofenoles de fórmula (I) representan del 0,0001 al 5 % en peso del peso total de la composición tintorial lista para el empleo.

19. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que el o los colorantes directos catiónicos de fórmula (II) representan del 0,001 al 10 % en peso del peso total de la composición tintorial lista para el empleo.

20. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que la misma presenta un pH comprendido entre 5 y 12.

21. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que el medio adecuado para el tinte está constituido por agua o por una mezcla de agua y por al menos un disolvente orgánico.

22. Procedimiento de teñido de las fibras queratínicas y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como los cabellos **caracterizado** por el hecho de que se aplica sobre estas fibras al menos una composición tintorial tal como la definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21.

23. Procedimiento según la reivindicación 22, **caracterizado** por el hecho de que comprende una etapa preliminar que consiste en almacenar en forma separada, por una parte, una composición (A) que incluye, en un medio adecuado para el tinte, al menos una base de oxidación, al menos un copulador seleccionado entre los meta-aminofenoles de fórmula (I) tales como se ha definido en la reivindicación 1 o 12, y al menos un colorante directo catiónico seleccionado entre los compuestos de fórmula (II) tales como se han definido en la reivindicación 1, 13 o 14, y por otra parte, una composición (B) que incluye, en un medio adecuado para el tinte, al menos un agente oxidante, y en proceder a su mezclado en el momento de la utilización antes de aplicar esta mezcla sobre las fibras queratínicas.

24. Procedimiento de teñido según la reivindicación 22, **caracterizado** por el hecho de que incluye una etapa preliminar que consiste en almacenar en forma separada, por una parte, una composición (A) que comprende, en un medio adecuado para el tinte al menos una base de oxidación, al menos un copulador seleccionado entre los meta aminofenoles de fórmula (I) tales como se han definido en la reivindicación 1 o 12; por otra parte una composición (A') que comprende, en un medio adecuado para el tinte, al menos un colorante directo catiónico seleccionado entre los compuestos de fórmula (II) tales como se han definido en la reivindicación 1, 13 o 14; y por último, una composición (B) que incluye, en un medio adecuado para el tinte, al menos un agente oxidante y en proceder a su mezclado en el momento de la utilización antes de aplicar esta mezcla sobre las fibras queratínicas.

25. Procedimiento según la reivindicación 24, **caracterizado** por el hecho de que la composición (A') se presenta en forma de polvo.

26. Dispositivo de varios compartimientos o "kit" de teñido, **caracterizado** por el hecho de que un primer compartimiento incluye la composición (A) tal como se ha definido en la reivindicación 23 y un segundo compartimiento incluye una composición oxidante (B).

27. Dispositivo de varios compartimientos o "kit" de teñido, **caracterizado** por el hecho de que

un primer compartimiento incluye una composición A tal como la definida en la reivindicación 24, un segundo compartimiento incluye una composición A' tal como la definida en la reivindicación 24 o 25 y un tercer compartimiento incluye una composición oxidante (B).

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluída en la mencionada reserva.