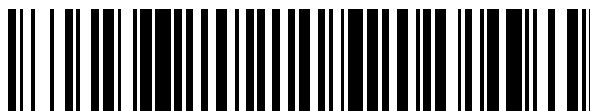


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 282**

51 Int. Cl.:

C08G 77/06	(2006.01)
A61Q 1/12	(2006.01)
A61Q 15/00	(2006.01)
A61K 8/89	(2006.01)
A61K 8/898	(2006.01)
C08G 77/26	(2006.01)
C08G 77/32	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2013 PCT/EP2013/076659**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14102078**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2013 E 13805874 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2938654**

54 Título: **Polímero impreso molecularmente del tipo sol-gel para atrapar selectivamente moléculas olorosas**

30 Prioridad:

26.12.2012 FR 1262781
06.03.2013 US 201361773179 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GREAVES, ANDREW;
MANFRE, FRANCO y
HAUPT, KARSTEN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 602 282 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

Polímero impreso molecularmente del tipo sol-gel para atrapar selectivamente moléculas olorosas

5 La invención se refiere al uso cosmético de polímeros impresos molecularmente (o MIPs) como agentes para atrapar molécula(s) que están en la superficie de materiales queratínicos, preferentemente como agentes desodorantes, en particular, para atrapar selectivamente las moléculas olorosas o moléculas responsables del olor corporal humano, especialmente las secretadas por la piel. La invención se refiere también a MIPs que atrapan moléculas olorosas, a una composición que comprende dichos polímeros y a un procedimiento para preparar dichos polímeros mediante polimerización "sol-gel".

10 En el campo de la cosmética se conoce la utilización de productos desodorantes de aplicación tópica que contienen sustancias activas de tipo bactericida para reducir o incluso eliminar los olores de las axilas generalmente desagradables [véase por ejemplo *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* "Skin Cosmetics", G. Schneider et al., http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a24_219/pdf, publicado en línea el 15/01/2001, Wiley-VCH, DOI: 10.1002/14356007.a24_219, punto 8 "deodorants and Antiperspirants" (2012)].

15 El sudor ecrino o apocrino tiene poco olor cuando se secreta. Es su degradación por parte de las bacterias a través de reacciones enzimáticas la que produce compuestos malolientes.

20 Los compuestos que contribuyen a los olores desagradables de las axilas comprenden esteroides malolientes, ácidos grasos volátiles alifáticos ramificados, saturados y/o insaturados, especialmente de compuestos C₂-C₁₂, y de sulfanilalcanol (*Chem. Biodivers.*, 1, 1058-1072, (2004)). Determinados precursores de sustancias olorosas y los mecanismos de generación de los mismos se describen en la bibliografía científica [véase, por ejemplo *Journal of Investigative Dermatology*, 130, 529-540, (2010); *Int. J. Cosmet. Sci.*, 26, 149-156, (2004)].

Los agentes activos desodorantes tienen la función de reducir o prevenir la formación de olores desagradables. Los diversos sistemas propuestos hasta ahora pueden agruparse principalmente en cuatro familias principales i) a iv):

- 25 i) sustancias bactericidas o sustancias que limitan el crecimiento bacteriano. Bactericidas que destruyen la flora bacteriana residente. Los bactericidas más comúnmente utilizados son Triclosan (2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil-éter), clorhexidina (1,6-bis(4-clorofenilbiguanidino)hexano) y TTC (3,4,4'-triclorocarbanilida). Entre las sustancias que reducen el crecimiento bacteriano se puede hacer mención a agentes quelantes de metales de transición tales como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA);
- 30 ii) sustancias que bloquean las reacciones enzimáticas responsables de la formación de compuestos olorosos. Puede hacerse mención a los inhibidores de arilsulfatasa, inhibidores de 5-lipoxigenasa, inhibidores de aminoacilasa e inhibidores de β-glucuronidasa;
- 35 iii) absorbentes de olores desagradables, que "capturan" o reducen la volatilidad de compuestos olorosos. Absorbentes de olores que pueden mencionarse incluyen zeolitas y ciclodextrinas. También es conocido que determinados tipos de partículas sólidas pueden ser utilizados como desodorantes tales como los silicatos de óxidos de metales de la solicitud de patente de EE.UU. 2005/063 928; las partículas de óxidos de metales modificados con un metal de transición en las solicitudes de patentes de EE.UU. 2005/084 464 y EE.UU. 2005/084 474, aluminosilicatos tales como los descritos en la solicitud de patente EP 1 658 863, partículas a base de quitosano nanométricas tales como aquellas descritas en la patente de EE.UU. 6 916 465; y
- 40 iv) antitranspirantes, incluyendo sales de aluminio y/o zirconio, que son las más comúnmente utilizadas como agentes activos.

45 Se considera que el principio de acción de estos agentes activos es la formación de un gel en el conducto sudoríparo. Este gel crea un tapón que bloquea parcialmente los poros de sudor. De esta forma se reduce el flujo de sudor. Estas sales de aluminio también tienen una eficacia intrínseca, ya que son agentes antibacterianos. Por lo tanto, también juegan un papel directo en la eficacia desodorante mediante la reducción del número de bacterias responsables de la degradación del sudor.

Estos diversos tratamientos aplicados a la piel, especialmente de las axilas, tienen una tendencia a causar deterioros de la piel reflejados por irregularidades y faltas de homogeneidad tales como marcas de pigmentación, en particular en la piel asiática, discromías o espinillas a menudo provocadas por el nuevo crecimiento del cabello.

5 En la actualidad, en el mercado de productos desodorantes/antitranspirantes, uno de los principales retos es el de encontrar una solución para enmascarar estas irregularidades de forma inmediata y perceptible por el consumidor tras la aplicación, conservando al mismo tiempo un aspecto visual natural. Además de ello, es importante lograr este objetivo con materiales que sean compatibles en formulaciones desodorantes/antitranspirantes y que no den lugar a grandes marcas en la ropa en contacto con la piel.

10 Composiciones a base de agentes activos desodorantes y/o agentes activos antitranspirantes que están destinadas a aplicarse a las axilas después de la depilación con el fin de ocultar las marcas provocadas por el tratamiento de depilación (maquinilla de afeitar, cera o crema de depilación), el enrojecimiento y espinillas, se han propuesto ya en la solicitud de patente japonesa JP 2000-086 446. Estas composiciones contienen polvos para el cuerpo tales como talco, y colorantes orgánicos o minerales.

15 Composiciones de maquillaje, en particular para la cara, que comprenden un agente activo antitranspirante y un elastómero de silicona, para mejorar la remanencia de la distribución de color después de la aplicación a lo largo del tiempo y para dar a la tez un efecto mate que tiene una duración de varias horas, se conocen también en la solicitud de patente EP 0 972 512. Estas composiciones pueden comprender cargas destinadas a dar cuerpo o rigidez a la composición, y/o suavidad, un efecto mate y uniformidad al maquillaje. Entre estas cargas, se puede hacer uso de partículas de interferencia tales como los nácares, que son partículas irisadas que reflejan la luz tales como madreperla natural, la mica recubierta de óxido de titanio, de óxido de hierro, de un pigmento natural o de oxiclورو de bismuto o mica titanio coloreada.

El problema de ocultar irregularidades de la piel provocadas por el tratamiento de productos desodorantes/antitranspirantes no se menciona en estos documentos.

25 Sigue existiendo, por lo tanto, una necesidad real de productos desodorantes/antitranspirantes y para ocultar las deficiencias de la piel virtualmente de inmediato y/o notablemente por el consumidor tras la aplicación y que virtualmente no dejan marcas o incluso que están libres de marcas visibles en la ropa que está en contacto con la piel.

30 Polímeros impresos molecularmente o MIPs son materiales que son ampliamente utilizados para sus aplicaciones en los campos de la biotecnología, la química, la cromatografía, la química analítica y la biología (*J. Mol Recognit.*, 19, 106-180 (2006); *Molecular Imprinted Materials: Science and Technology*, Marcel Dekker, NY, M. Yan y O. Ramstrom (2005)). El concepto de impresión molecular se refiere al famoso principio de "llave y cerradura" de Emil Fisher conocido desde 1894 para las enzimas con su ligando (*Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 1-20 (1994)). La impresión molecular consiste más concretamente en la producción de un polímero que comprende cavidades específicas en la forma y tamaño de una molécula diana o "huella", de una molécula de "molde" que sirve como un modelo para la formación de sitios de reconocimiento para la molécula diana, que tiene una complementariedad de forma con el molde que sirve para la formación de dichas cavidades específicas.

40 Los polímeros de impresión molecular son polímeros preparados a partir de monómeros funcionales polimerizados alrededor de dicho molde. El monómero se elige, por lo tanto, con el fin de desarrollar interacciones con dicho molde, que pueden ser covalentes o no covalentes, habitualmente no covalentes, es decir, a) enlaces hidrógeno, b) interacciones electrostáticas, c) interacciones iónicas e interacciones no iónicas o incluso interacciones de baja energía tales como d) enlaces de Van der Waals, e) interacciones hidrofóbicas-hidrofóbicas y f) interacciones de tipos de apilamiento π - π . La polimerización tiene lugar entonces en un disolvente porógeno entre los monómeros que forman complejos con el molde y un agente de reticulación con el fin de formar cavidades específicas. Los enlaces o las interacciones entre el molde y los monómeros son analizados a continuación por medio de disolventes adecuados para extraer el molde del soporte polimérico.

45 La extracción de dicho molde deja entonces sitios de reconocimiento vacantes con alta afinidad por la molécula diana. La forma y el tamaño de la huella y la disposición espacial de los grupos funcionales dentro de la cavidad de reconocimiento son complementarios a la molécula del molde y contienen sitios específicos para la interacción con la molécula diana.

Este tipo de captura selectiva se describe en varios artículos científicos (véase, por ejemplo, *Analytical Chemistry* "Molecularly imprinted polymers: the next generation", 75(17), 376-383, (2003); *Chemical Engineering Journal*, "Selective separation of basic and reactive dyes by molecularly imprinted polymers (MIPs)", 149(1-3), 263-272, (2009), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, "Molecular Imprinting", D. Spivak; accesible en línea desde el 25/06/2010, DOI: 10.1002/0471238961.molespiv.a01; *Molecularly Imprinted Polymers*; B.R. Hart, K.J. Shea, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471216275.esm054/full>, *Encyclopedia of Polymer, Science and Technology*, accesible en línea desde el 15/07/2002; DOI: 10.1002/0471216275.esm054; *J. Sep. Sci.*, M. Lasáková, P. Jandera, 32, 799-812; *Int. J. Mol. Sci.*, 7, 155-178 (2006)).

10 Un estudio realizado en un MIP preparado utilizando un molde basado en testosterona demuestra la importancia del posicionamiento de los dos sitios de donante y aceptor de enlaces hidrógeno de esta molécula de impresión para el reconocimiento posterior de moléculas análogas [véase *J.Polymer Science: Parte A: Polymer Chemistry*, S-H Cheong et al., 36, 1725 (1998)].

Estos MIPs nunca se han utilizado como agentes desodorantes alternativos.

15 Los problemas técnicos mencionados previamente han sido resueltos mediante el uso cosmético de polímero(s) impreso(s) molecularmente o MIPs como agentes para la captura de molécula(s) que están en la superficie de los materiales queratínicos y, en particular, la piel humana; más particularmente, mediante el uso de polímero(s) impreso(s) o MIPs para molécula(s) olorosa(s) y/o molécula(s) responsable(s) del olor corporal tales como agentes desodorantes, en particular, para atrapar selectivamente las moléculas responsables de olores del cuerpo humano, entendiéndose que:

20 - el o los MIPs se obtienen por polimerización de tipo "sol-gel", y
 - la polimerización sol-gel se realiza en presencia de uno o más "molde(s)" de la o las moléculas diana que están en la superficie de los materiales queratínicos, eligiéndose el o los moldes ventajosamente de moléculas olorosas y moléculas responsables del olor corporal humano tales como las del sudor y del sebo.

Preferiblemente, el o los MIPs de la invención contienen uno o más silanos.

25 Otro objeto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar MIPs tal como se define previamente, y a MIPs obtenidos a través de este procedimiento y a una composición cosmética que comprende al menos un MIP según se define previamente.

30 Un objeto de la invención es también un procedimiento cosmético para el tratamiento de materiales queratínicos, especialmente la piel, contra el olor corporal y/o la o las moléculas responsables de los olores, caracterizado porque al menos una composición tal como se define se aplica a la superficie de dichos materiales.

35 Parece, inesperadamente, que los MIPs pueden atrapar específicamente moléculas que se encuentran en la superficie de los materiales queratínicos, especialmente la piel. Más particularmente, los MIPs de la invención pueden atrapar los precursores de moléculas olorosas y las moléculas olorosas pueden utilizarse en formulaciones cosméticas, especialmente aquellas que son la causa del desagradable olor corporal humano, especialmente las del sudor y del sebo.

Estos MIPs pueden reducir significativamente o eliminar el olor corporal humano, en particular el olor de las axilas.

Para los fines de la presente invención, y a menos que se indique lo contrario, se aplican las siguientes definiciones:

- una "cadena hidrocarbonada" es "insaturada" cuando comprende uno o más dobles enlaces y/o uno o más triples enlaces;
- 40 - los radicales "arilo" o "heteroarilo" o la parte arilo o heteroarilo de un radical pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente portado por un átomo de carbono, seleccionado entre:
 - un radical alquilo C₁-C₁₆ y preferiblemente C₁-C₈ opcionalmente sustituido con uno o más radicales elegidos entre hidroxilo, alcoxi C₁-C₂, (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄, acilamino, amino sustituido con dos radicales alquilo C₁-C₄, que pueden ser idénticos o diferentes, que opcionalmente portan al menos
 - 45 un grupo hidroxilo, o los dos radicales posiblemente forman, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, de 5 a 7 miembros y preferiblemente de 5 ó 6 miembros que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o de no-nitrógeno;
 - un átomo de halógeno tal como cloro, flúor o bromo;

- un grupo hidroxilo;
- un radical alcoxi C₁-C₂;
- un radical (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;
- un radical amino;
- 5 - nitro o nitroso;
- un radical heterocicloalquilo de 5 ó 6 miembros;
- un radical heteroarilo de 5 ó 6 miembros, opcionalmente catiónico, preferentemente de imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferentemente metilo;
- un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₆, que pueden ser idénticos o diferentes, que opcionalmente portan al menos: i) un grupo hidroxilo, ii) un grupo amino
- 10 opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁- C₃ opcionalmente sustituidos, formando posiblemente dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido de 5 a 7 miembros, que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo de nitrógeno o de no nitrógeno;
- 15 - un radical acilamino (-N(R)-C(O)R'), en el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente porta al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂;
- un radical carbamoilo ((R)₂N-C(O)-), en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente portan
- 20 al menos un grupo hidroxilo;
- un radical ácido carboxílico o éster, (-OC(O)R') o (-C(O)OR'), en que el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente porta al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂;
- el radical carboxílico, posiblemente, está en forma ácida o salificada (preferentemente con un
- 25 metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido);
- un radical alquilsulfonilamino (R'S (O)₂-N(R)-), en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄, o un radical fenilo;
- un radical aminosulfonilo ((R)₂N-S(O)₂-), en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o
- 30 diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente porta al menos un grupo hidroxilo;
- un grupo ciano (CN);
- un grupo (poli)haloalquilo, preferentemente trifluorometilo (CF₃)
- la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático de tipo heterocicloalquilo puede estar sustituida
- 35 con al menos un sustituyente portado por un átomo de carbono, elegido entre los grupos:
 - hidroxilo;
 - alcoxi C₁-C₄ o (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;
 - alquilcarbonilamino ((RC(O)-NR'-), en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical
 - 40 alquilo C₁-C₄ que opcionalmente porta al menos un grupo hidroxilo, y el radical R es un radical alquilo C₁-C₂ o un radical amino sustituido con dos grupos alquilo C₁-C₄, que pueden ser idénticos o diferentes, que opcionalmente portan al menos un grupo hidroxilo, formando dichos radicales alquilo, posiblemente, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo de nitrógeno o de no nitrógeno;
 - 45 - alquilcarboniloxi ((RC(O)-O-), en el que el radical R es un radical alquilo C₁-C₄ o un radical amino sustituido con dos grupos alquilo C₁-C₄, idénticos o diferentes, que portan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, formando dichos radicales alquilo posiblemente, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo de nitrógeno o de no
 - 50 nitrógeno;
 - alcoxicarbonilo ((RO-C (O)-), en el que el radical R es un radical alquilo C₁-C₄ o un radical amino sustituido con dos grupos alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes, que opcionalmente portan al menos un grupo hidroxilo, formando posiblemente dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido de 5 a 7
 - 55 miembros, que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo de nitrógeno o de no nitrógeno;
 - un radical cíclico o heterocíclico, o una parte no aromática de un radical arilo o heteroarilo, también puede estar sustituido con uno o más grupos oxo;
 - un radical "arilo" representa un grupo monocíclico o policíclico, condensado o no condensado que
 - 60 contiene de 6 a 22 átomos de carbono, y en el que al menos un anillo es aromático; en particular,

- el radical arilo es un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo y más preferentemente fenilo o tetrahidronaftilo;
- un radical "*heteroarilo*" representa un grupo de 5 a 22 miembros, monocíclico o policíclico, condensado o no condensado, que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados entre un átomo de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, al menos un anillo de los cuales es aromático; preferentemente, un radical heteroarilo se elige entre acridinilo, bencimidazolilo, benzobistriazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotriazolilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, piridinilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftoxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazopiridilo, fenazinilo, fenoxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazoiltriazolilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazoilimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantilo y la sal de amonio de los mismos;
 - un radical "*cíclico*" es un radical "*cicloalquilo*", es decir, un radical no aromático, monocíclico o policíclico, condensado o no condensado, que contiene de 5 a 22 átomos de carbono, que pueden comprender una o más insaturaciones tales como ciclohexilo o ciclopentilo;
 - un radical "*heterocíclico*" o "*heterocicloalquilo*" es un radical de 5 a 22 miembros, no aromático, monocíclico o policíclico, condensado o no condensado, que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados entre átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, morfolinilo, tiomorfolinilo, piperidilo, piperazinilo, pirrolidinilo, tetrahidrofurilo, tetrahidrotiofenilo, azepanilo, tioazepanilo; preferentemente pirrolidinilo y morfolino;
 - un radical "*alquilo*" es un radical basado en hidrocarburos C₁-C₁₆ y preferiblemente C₁-C₈, lineal o ramificado; particularmente C₁-C₄ tal como metilo o etilo;
 - un radical "*alqueno*" es un radical basado en hidrocarburos C₂-C₂₀, lineal o ramificado, que comprende uno o más dobles enlaces conjugados o no conjugados, en particular un radical C₄-C₁₀ que comprende uno, dos o tres dobles enlaces, preferentemente sólo un doble enlace;
 - la expresión "*opcionalmente sustituido*" atribuida al radical alquilo o alqueno significa que dicho radical alquilo puede estar sustituido con uno o más radicales elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₄, iii) acilamino, iv) amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes, formando posiblemente dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno que los porta un heterociclo de 5 a 7 miembros, que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo de nitrógeno o de no nitrógeno; v) fenilo, vi) alcoxi (C₁-C₆)-carbonilo, vii) alquil (C₁-C₆)-carbonilo, viii) H-C(O)-O-;
 - un radical "*alcoxi*" es un radical alquil-oxi o alquil-O- para el cual el radical alquilo es un radical basado en hidrocarburos C₁-C₁₆ y preferentemente C₁-C₈, lineal o ramificado; particularmente C₁-C₄ tal como metoxi o etoxi, y cuando el grupo alcoxi está opcionalmente sustituido, esto significa que el grupo alquilo está opcionalmente sustituido como se ha definido previamente;
 - un radical "*(poli)haloalquilo*" es un "*alquilo*" tal como se ha definido previamente, en el que uno o más átomos de hidrógeno están sustituidos o reemplazados por uno o más átomos de halógeno tales como flúor, cloro o bromo; un polihaloalquilo que se puede mencionar es el grupo trifluorometilo;
 - un radical "*alquiltio*" es un radical alquil-S- para el cual el radical alquilo es un radical basado en hidrocarburos C₁-C₁₆ y preferentemente C₁-C₈, lineal o ramificado; particularmente C₁-C₄ tal como metiltio o etiltio, y cuando el grupo alquiltio está opcionalmente sustituido, esto significa que el grupo alquilo está opcionalmente sustituido tal como se ha definido previamente;
 - un ion conjugado aniónico es orgánico o mineral, preferentemente seleccionado de aniones haluro tales como Cl⁻, Br⁻ o I⁻, y aniones orgánicos tales como mesilatos;
 - cuando se utiliza la expresión "*al menos uno*", está implícito "*uno o más*";
 - los valores límite que delimitan la extensión de una gama de valores se incluyen en este intervalo de valores.
 - En el contexto de la presente invención, la expresión "*agente activo desodorante*" significa cualquier agente activo que, por sí mismo, tiene el efecto de enmascarar, absorber, mejorar y/o reducir el olor desagradable resultante de la descomposición del sudor humano.
 - La expresión "*agente activo antitranspirante*" significa cualquier sustancia que, por sí mismo, tiene el efecto de reducir el flujo de sudor, de reducir la sensación en la piel de la humedad asociada con el sudor humano y de enmascarar el sudor humano.

Los "soportes" para los MIPs

La retención del soporte para los MIPs con dicho molde se basa en un mecanismo de reconocimiento molecular en el monómero funcional "pre-organizado" y se polimeriza alrededor de dicho molde de molécula(s) olorosa(s) y/o de molécula(s) diana(s) responsable del olor del cuerpo humano.

Polimerización sol-gel

El método de polimerización utilizado para la fabricación de los MIPs de acuerdo con la invención es la polimerización a través del proceso conocido como polimerización "sol-gel".

- 5 El proceso sol-gel hace que sea posible producir un polímero mineral a través de simples reacciones químicas conocidas por los expertos en la técnica (véase, por ejemplo, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology "Sol-Gel Technology", A.C. Pierre, colocado en línea el 13/07/2007, DOI: 10.1002/0471238961.19151208051403.a01.pub2; <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.19151208051403.a01.pub2/pdf> y *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, "Aerogels" N. Hüsing y U. Schubert, colocado en línea el 15/12/2006, DOI: 10.1002/14356007.c01_c01.pub2: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.c01_c01.pub2/pdf).

Durante la transformación del medio de reacción, la viscosidad aumenta, pasando de un "sol", que se define como una suspensión coloidal de partículas muy pequeñas, a una red porosa y rígida conocida como un "gel".

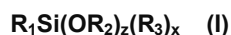
La polimerización "sol-gel" puede tener lugar con precursores distintos de los silanos, tales como titanatos, aluminatos o mezclas.

- 15 Ventajosamente, la polimerización se realiza utilizando alcóxidos que tienen la fórmula $M'(R_7)_n$, representando M' un metal o un átomo de silicio Si; n es un número entero, preferiblemente mayor que 2, y R_7 representa i) un grupo alquilo (C_1 - C_{30}), opcionalmente sustituido, preferiblemente no sustituido, lineal o ramificado o ii) un grupo alcoxi (C_1 - C_{30}) lineal o ramificado, que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con un grupo amino $N(H)R_d$, representado R_d un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1 - C_6), entendiéndose que al menos un radical R_7 representa un grupo alcoxi tal como se define previamente. Estos precursores de alcóxidos pueden estar en forma líquida o sólida; cuando son sólidos, son preferentemente solubles en disolventes comunes, en particular en disolventes cosméticamente aceptables.

- 20 De acuerdo con un modo preferido de la invención, el o los MIPs de la invención, preparados mediante la técnica de sol-gel, se seleccionan para formar complejos estables entre el MIP y el molde a través de interacciones de baja energía tales como enlaces no covalentes, es decir, enlaces hidrógeno, enlaces electrostáticos o interacciones de Van der Waals.

- 25 Para sintetizar un polímero impreso molecularmente del tipo "sol-gel", se puede hacer uso de precursores que portan funciones hidrolizables de generación de la red de silicato y que portan funciones orgánicas que permanecen injertadas en la cadena principal mineral. Las funciones orgánicas pueden entonces interactuar con el *molde* durante la síntesis y ayudar a la formación de las cavidades específicas en la red.

Más particularmente, el o los MIPs de la invención se preparan a partir de silano de fórmula (I) a continuación:



fórmula (I), en la que:

- 35 - R_1 representa una cadena basada en hidrocarburos C_1 - C_6 , lineal o ramificada, saturada o insaturada, cíclica o acíclica, que está opcionalmente sustituida, preferiblemente con un grupo seleccionado entre los siguientes grupos:
- amina NH_2 o NHR , representando R un grupo alquilo C_1 - C_4 ,
 - un grupo arilo o ariloxi, que está opcionalmente sustituido, especialmente con un grupo amino o con un grupo aminoalquilo C_1 - C_4 ,
- 40 - estando R_1 posiblemente interrumpido en su cadena con un heteroátomo (O, S, NH), un grupo carbonilo $-C(O)-$ o una combinación de los mismos, estando R_1 enlazado al átomo de silicio directamente a través de un átomo de carbono,
- R_2 y R_3 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,
- 45 - z designa un número entero que oscila entre 1 y 3, y
- x designa un número entero que oscila entre 0 y 2, con $z + x = 3$.

Preferiblemente, los compuestos de fórmula (I) son tales que R_2 representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, particularmente un grupo lineal de 1 a 4 átomos de carbono. Más particularmente, R_2 representa un grupo etilo.

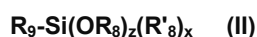
5 En particular, R_1 es una cadena acíclica. Preferiblemente, R_3 representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

De acuerdo con una variante, los compuestos de fórmula (I) son tales que R_3 representa un grupo alquilo lineal que comprende de 1 a 4 átomos de carbono y, preferiblemente, R_3 representa un grupo metilo.

Preferiblemente, z es igual a 3 y $x = 0$.

10 De acuerdo con una variante ventajosa, los compuestos de fórmula (I) son tales que R_1 representa una cadena basada en hidrocarburos C_1-C_6 , lineal o ramificada, saturada o insaturada, sustituida con un grupo amino NH_2 o NHR ($R =$ alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 o componente aromático C_6). Preferentemente, R_1 es una cadena basada en hidrocarburos C_1-C_6 , lineal, saturada, sustituida con un grupo amino NH_2 . Más preferentemente, R_1 es una cadena basada en hidrocarburos C_2-C_4 , lineal, saturada, sustituida con un grupo amino NH_2 .

15 De acuerdo con una variante particular de la invención, el proceso sol-gel utiliza monómeros de silano funcionales de fórmula (II) a continuación:



fórmula (II), en la que:

20 - R_8 y R'_8 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan i) un átomo de hidrógeno, ii) un grupo alquilo (C_1-C_8), lineal o ramificado, opcionalmente sustituido, preferiblemente el grupo R_8 es un grupo alquilo (C_1-C_4), tal como metilo o etilo y R_9 representa i) un átomo de hidrógeno, ii) un grupo OR_8 tal como se define previamente, y iii) un grupo alquilo (C_1-C_6) lineal o ramificado, que está opcionalmente sustituido, en particular con un grupo tiol o hidroxilo o con un grupo amino $N(H)R_d$, representando R_d un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_6) tal como aminoetilo, iv) un grupo (hetero)arilo tal como fenilo, o v) (hetero)aril-alquilo (C_1-C_6) tal como bencilo, $z = 1, 2, 3$ y $x = 0, 1, 2$ con $z + x = 3$.

25 La síntesis de este polímero se lleva a cabo utilizando reacciones químicas conocidas por los expertos en la técnica, que se inicia cuando los reactivos se ponen en contacto con agua y, opcionalmente, con un catalizador (de carácter ácido o básico), que tiene el efecto 1) de hidrolizar los grupos alcoxi (OR_8) de los silanos en hidroxilo, y luego 2) de condensar con los productos hidrolizados para dirigir 3) a una polimerización o gelificación del sistema [véase *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology "Sol-Gel Technology"*, y *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, "Aerogels" arriba referenciadas; y *Molecularly imprinted polymers - Man-made mimics of antibodies and their applications in analytical chemistry*. Techniques and instrumentation in analytical chemistry, B. Sellergren, i.t.i.a. chem. Amsterdam, Elsevier Comp, Vol. 23 (2001)].

30 Un catalizador puede ser introducido en el medio de reacción para acelerar la reacción de condensación. Se puede hacer mención a los artículos Catalysts and the structure of SiO_2 sol-gel films, *Journal Of Materials Science*, 35 1835 - 184 (2000) y *Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87, Números 1-2, 185-198 (2 de octubre de 1986) y los artículos citados en estos artículos que mencionan catalizadores utilizados para catalizar la reacción sol-gel, que se pueden utilizar en la presente invención.

40 De acuerdo con otra variante ventajosa, el MIP de la invención se sintetiza mediante el método sol-gel con un catalizador de carácter ácido o un agente acidificante. La expresión "agente acidificante" significa, en particular, ácidos minerales tales como ácido clorhídrico o ácidos orgánicos, en particular ácidos carboxílicos tales como ácido acético. Preferiblemente, el catalizador de carácter ácido se añade al comienzo de la reacción.

De acuerdo con un modo preferido de la invención, el proceso sol-gel utiliza un catalizador, especialmente un catalizador de carácter básico o un agente alcalinizante tal como se define más adelante.

45 De acuerdo con una realización particular de la invención, se añade un catalizador de carácter básico preferiblemente en un gran exceso de agua, preferentemente al final de la reacción.

El procedimiento de la invención para obtener MIPs a través del proceso sol-gel se realiza especialmente a una temperatura inclusive entre 20 y 150°C.

Preferentemente, la polimerización "sol-gel" se realiza utilizando monómeros de silano funcionales, en particular ariltrialcoxi(C₁-C₆)silanos tales como feniltrimetoxisilano (PTMOS), (amino)(alquil)(C₁-C₆)trialcoxi(C₁-C₆)silanos tales como aminopropiltriethoxisilano (APTES) o bis(C₁-C₆)trialcoxi(C₁-C₆)sililalquil(C₁-C₆)arilo tal como bis(trimetoxisililetil)benzeno (BTEB), opcionalmente en combinación con un monómero basado en acrilato tal como poli(acrilato de 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutilo) (poliHFBA); o 2-(trimetoxisililetil)piridina (TMSE-Pyr), estando el o los monómeros funcionales opcionalmente en contacto con un agente reticulante de la familia de tetraalcoxi(C₁-C₆)silano tal como tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS), mercaptoalquil(C₁-C₆)trialcoxi(C₁-C₆)silanos tal como mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) y alquil(C₁-C₆)trialcoxi(C₁-C₆)silanos tales como metiltrimetoxisilano (C1-triEOS). Los monómeros funcionales que portan un grupo (hetero)arilo del tipo ariltrialcoxi(C₁-C₆)silano son particularmente adecuados para moléculas de molde que comprenden al menos un grupo aromático tal como fenilo.

De acuerdo con una variante particularmente ventajosa, el silano de fórmula (I) o (II) tal como se define previamente se selecciona de 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES), 3-aminoetiltriethoxisilano (AETES), 3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, 3-(m-aminofenoxi)propiltrimetoxisilano, p-aminofeniltrimetoxisilano y N-(2-aminoetilaminometil)feniltrimetoxisilano. Preferiblemente, el silano (I) se selecciona de 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES), 3-aminoetiltriethoxisilano (AETES), 3-aminopropilmetildietoxisilano y N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano.

Más preferentemente, la polimerización de tipo "sol-gel" de la invención se realiza utilizando monómeros de (amino)trialcoxisilano funcionales de tipo aminopropiltriethoxisilano (APTES) en presencia de un agente reticulante tal como tetraetoxisilano (TEOS).

De acuerdo con una realización particular de la invención, la polimerización sol-gel se realiza en presencia de agente(s) alcalinizantes tal como se define a continuación, preferentemente en presencia de amoníaco acuoso.

Más particularmente, el procedimiento para la preparación de un polímero o polímeros de impresión molecular o MIPs, de moléculas olorosas a través de polimerización de tipo "sol-gel" se realiza utilizando:

- i) uno o más monómeros funcionales tal como se definen previamente, preferiblemente APTES;
- ii) opcionalmente, uno o más agentes reticulantes tal como se define previamente, preferiblemente TEOS; y
- iii) uno o más disolventes porógenos tal como se define a continuación, preferiblemente un disolvente prótico polar tal como etanol y/o agua;
- iv) uno o más moldes, en particular una o más moléculas olorosas o moléculas responsables del olor corporal tal como se define a continuación;
- v) opcionalmente, uno o más catalizadores de la polimerización, preferiblemente un agente alcalinizante, en particular amoníaco acuoso.

La polimerización es seguida ventajosamente por una etapa de separar el molde presente en el MIP obtenido después de la etapa de polimerización.

La etapa de separación puede llevarse a cabo de la siguiente manera:

Al final de la síntesis de sol-gel, la mezcla de reacción se trata preferentemente para recuperar el MIP que todavía contiene el molde. Las técnicas estándares conocidas por los expertos en la técnica tales como centrifugación o filtración (opcionalmente precedida por una etapa de precipitación), se pueden utilizar para recuperar el MIP que todavía contiene el molde. El gel obtenido se seca opcionalmente a temperaturas entre la temperatura ambiente 25°C y 150°C, opcionalmente bajo vacío. Preferiblemente, el gel se utiliza sin secado. El gel se lava para extraer el molde con uno o una mezcla de disolventes próticos polares tales como etanol, agua, ácido acético; disoluciones de disolventes próticos polares tales como etanol y agua basificada con agentes alcalinizantes tales como amoníaco acuoso e hidróxido de sodio; disoluciones de disolventes próticos polares tales como etanol y agua acidificada con agentes acidificantes tales como ácido acético y ácido clorhídrico. Opcionalmente, el gel se lava para separar el exceso de disolvente de extracción y los monómeros residuales con uno o una mezcla de disolvente o disolventes (a)próticos polares tal como etanol o acetona. El gel se seca finalmente.

Una alternativa consiste en lavar el gel para separar el exceso de disolvente de extracción y los monómeros residuales con uno o una mezcla de disolvente(s) (a)prótico(s) polar(es) tal como etanol o acetona, seguido de lavado para extraer el molde con uno o una mezcla de disolvente(s) prótico(s) polar(es) tales como etanol, agua, ácido acético; disoluciones de disolvente(s) prótico(s) polar(es) tales como el etanol y agua alcalinizadas con agentes alcalinizantes tales como amoníaco acuoso e hidróxido de sodio; disoluciones de disolvente(s) prótico(s) polar(es) tales como etanol y agua acidificadas con agentes acidificantes tales como ácido acético y ácido clorhídrico. El gel se seca finalmente.

Otra alternativa consiste en lavar el gel para separar el exceso del disolvente de extracción y monómeros residuales con uno o una mezcla de disolvente(s) (a)prótico(s) polar(es) tales como etanol o acetona, seguido de lavado para extraer el molde con uno o una mezcla de disolvente(s) prótico(s) polar(es) tales como etanol, agua, ácido acético; disoluciones de disolvente(s) prótico(s) polar(es) tales como etanol y agua alcalinizadas con agentes alcalinizantes tales como amoníaco acuoso e hidróxido de sodio; disoluciones de disolvente(s) prótico(s) polar(es) tales como etanol y agua acidificadas con agentes acidificantes tales como ácido acético y ácido clorhídrico. El gel se lava para separar el exceso del disolvente de extracción y los monómeros residuales con uno o una mezcla de disolvente(s) (a)prótico(s) polar(es) tales como etanol o acetona.

El proceso de secado de la invención hace que sea posible obtener el material sol-gel haciendo preferentemente necesario que los disolventes de lavado sean capaces de escapar al mismo tiempo que se solidifica el gel.

El secado utilizado en el procedimiento para preparar los MIPs de la invención es un secado estándar (evaporación normal, opcionalmente precedida de recuperación del gel a través de técnicas estándares conocidas por los expertos en la técnica tales como centrifugación o filtración) o secado bajo condiciones supercríticas. Se puede hacer mención a los artículos Dossier Technique: *Le Procédé Sol-Gel* del Rescoll Centre Technologique (<http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>) y The sol-gel process, *Chem. Rev.*, 90 (1), 33-72 (1990). Preferiblemente, el gel se seca bajo vacío entre la temperatura ambiente y 100°C.

De acuerdo con un modo particular de la invención, el procedimiento para preparar polímero(s) impresos molecularmente o MIPs, de moléculas olorosas a través de polimerización de tipo "sol-gel" se lleva a cabo utilizando:

- i) uno o más monómeros funcionales tal como se han definido previamente;
- ii) uno o más agentes reticulantes tal como se han definido previamente; y
- iii) uno o más disolventes porógenos tal como se han definido previamente;
- iv) una o más moléculas olorosas tal como se han definido previamente; y
- v) uno o más agentes alcalinizantes tal como se han definido previamente;
- vi) opcionalmente, uno o más ácidos;

entendiéndose que los ingredientes i), ii), iii), iv) y vi) se mezclan primero juntos y después se añade v); la mezcla i) a vi) se prepara preferiblemente:

a temperatura ambiente (25°C), a presión atmosférica, durante al menos una hora, preferiblemente entre 2 horas y 48 horas y en particular entre 3 horas y 24 horas, seguido de lavado con uno o una mezcla de disolvente(s) (a)prótico(s) polar(es) tales como etanol o acetona, opcionalmente se seca, preferentemente al aire, y después se purifica por lavado con uno o una mezcla de disolvente(s) prótico(s) polar(es) tal como etanol o un ácido carboxílico tal como ácido acético, seguido de al menos un lavado tal como se define previamente, y después se seca tal como se define previamente.

Se entiende que la preparación "sol-gel" de MIP de acuerdo con la invención tiene lugar en presencia de agua.

Las moléculas de impresión o molde

El objetivo de la invención es proporcionar un polímero del tipo MIP que recoge moléculas que se encuentran en la superficie de materiales queratínicos, preferentemente moléculas olorosas o moléculas que son la fuente de olor desagradable del cuerpo humano tales como las del sudor y del sebo.

Tal como se ha visto previamente, el "molde" es un compuesto que imita las moléculas que son la causa de dichos olores dentro del MIP con el fin de que el MIP pueda captar posteriormente los olores. Por lo tanto, el molde debe ser representativo de las moléculas olorosas fijadas como objetivo o de las moléculas que son la fuente de los olores en la muestra. El parecido entre el molde y las moléculas buscadas debe referirse igualmente a su tamaño y forma y a la naturaleza, posición y orientación espacial de sus grupos funcionales.

Estas moléculas o moldes se eligen preferentemente a partir de:

- a) ácidos alifáticos C₂-C₁₃ lineales o ramificados, saturados o insaturados y/u opcionalmente sustituido tales como los de fórmula (T1) que figura a continuación:



- 5 fórmula (T1) en la que R¹¹ representa i) un grupo alquilo (C₁-C₁₃) lineal o ramificado que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con al menos un grupo hidroxilo, ii) un grupo alqueno (C₂-C₁₃) lineal o ramificado (que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con al menos un grupo hidroxilo; el grupo alquilo o alqueno contiene en particular entre 2 y 13 átomos de carbono.

- 10 En particular, las moléculas olorosas se eligen de ácido acético, ácido 2-propenoico, ácido propanoico, ácido 2-metilpropanoico, ácido 2-metilpropenoico, ácido 2-butenico, ácido 2-metil-2-butenico, ácido 3-metil-2-butenico, ácido butanoico, ácido 2-metilbutanoico, ácido 3-metilbutanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilbutanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilbutanoico, ácido 2-pentenoico, ácido 2-metil-2-pentenoico, ácido 3-metil-2-pentenoico, ácido pentanoico, ácido 2-metilpentanoico, ácido 3-metilpentanoico, ácido 3-hidroxipentanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilpentanoico, ácido 3-metil-2-hexenoico, ácido 3-hidroxi 3-metilhexanoico, ácido 3-hidroxi-4-metiloctanoico, ácido 3-hidroxi-3-metiloctanoico, ácido 2-heptenoico, ácido 2-metil-2-heptenoico, ácido 3-metil-2-heptenoico, ácido heptanoico, ácido 2-metilheptanoico, ácido 3-metilheptanoico, ácido 3-hidroxiheptanoico, ácido 3-hidroxi 3-metilheptanoico, ácido 2-octenoico, ácido 2-metil-2-octenoico, ácido 3-metil-2-octenoico, ácido octanoico, ácido 2-metiloctanoico, ácido 3-metiloctanoico, ácido 3-hidroxi-3-metiloctanoico, ácido 2-nonenoico, ácido 2-metil-2-nonenoico, ácido 3-metil-2-nonenoico, ácido nonanoico, ácido 2-metilnonanoico, ácido 3-metilnonanoico, ácido 3-hidroxinonanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilnonanoico, ácido 2-decenoico, ácido 2-metil-2-decenoico, ácido 3-metil-2-decenoico, ácido decanoico, ácido 2-metildecanoico, ácido 3-metildecanoico, ácido 3-hidroxi-3-metildecanoico, ácido 3-hidroxi-3-metildecanoico, ácido 10-hidroxi-3-metildecanoico, ácido 2-undecenoico, ácido 2-metil-2-undecenoico, ácido 3-metil-2-undecenoico, ácido undecanoico, ácido 2-metilundecanoico, ácido 3-metilundecanoico, ácido 3-hidroxiundecanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilundecanoico, ácido dodecanoico, ácido 2-hidroxidodecanoico, ácido tridecanoico, ácido 2-hidroxidodecanoico y ácido tridecanoico.

En particular, el o los ácidos están ramificados y/o sustituidos con al menos un grupo hidroxilo.

- 30 Más particularmente, las moléculas olorosas se eligen de ácido 2-metilpropanoico, ácido 3-metil-2-hexenoico, ácido 3-hidroxi-3-metilhexanoico, ácido 3-hidroxi-4-metiloctanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilhexanoico y ácido 3-hidroxi-3-metilhexanoico.

- b) Sulfanilalcanoles o mercaptoalcanoles tales como los de fórmula (T2) que figura a continuación:



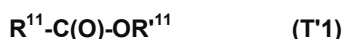
- 35 fórmula (T2) en la que R¹² representa un grupo alqueno (C₁-C₁₀) y preferiblemente (C₁-C₆) lineal o ramificado.
En particular, las moléculas olorosas se eligen de 3-metil-3-sulfanilhexan-1-ol, 3-sulfanilhexan-1-ol, 2-metil-3-sulfanilbutan-1-ol, 3-sulfanilpentan-1-ol, 3-sulfanilbutan-1-ol, 3-metil-3-sulfanilpentan-1-ol y 3-metil-3-sulfanilbutan-1-ol.

- c) Esteroides tales como los de fórmula (T3) que figura a continuación:

metilpentanoil]glutamina, N2-[hex-2-enoil]glutamina, N2-[2-metilhex-2-enoil]glutamina, N2-hexanoilglutamina, N2-[2-metilhexanoil]glutamina, N2-[3-metilhexanoil]glutamina, N2-[3-hidroxihexanoil]glutamina, N2-[hept-2-enoil]glutamina, N2-[2-metilhept-2-enoil]glutamina, N2-heptanoilglutamina, N2-[2-metilheptanoil]glutamina, N2-[3-metilheptanoil]glutamina, N2-[3-hidroxiheptanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-3-metilheptanoil]glutamina, N2-[oct-2-enoil]glutamina, N2-[2-metiloct-2-enoil]glutamina, N2-octanoilglutamina, N2-[2-metiloctanoil]glutamina, N2-[3-metiloctanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-3-metiloctanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-3-metilnonanoil]glutamina, N2-[2-metilnon-2-enoil]glutamina, N2-[2-metilnon-2-enoil]glutamina, N2-nonanoilglutamina, N2-[2-metilnonanoil]glutamina, N2-[3-metilnonanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-3-metilnonanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-3-metilnonanoil]glutamina, N2-[dec-2-enoil]glutamina, N2-[2-metildec-2-enoil]glutamina, N2-decanoilglutamina, N2-[2-metildecanoil]glutamina, N2-[3-metildecanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-3-metildecanoil]glutamina, N2-[undec-2-enoil]glutamina, N2-[2-metilundec-2-enoil]glutamina, N2-undecanoilglutamina, N2-[2-metilundecanoil]glutamina, N2-[3-metilundecanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-3-metilundecanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-3-metilundecanoil]glutamina, N2-dodecanoilglutamina, N2-[2-metildodecanoil]glutamina, N2-[3-metildodecanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-3-metildodecanoil]glutamina y N α -hexanoilglutamina.

En particular, se puede hacer mención al producto conjugado de ácido glutámico con ácido 3-metil-2-hexenoico y al producto conjugado de ácido glutámico con ácido 3-hidroxi-3-metilhexanoico, ácido N2-[3-metilhex-2-enoil]glutámico, ácido N2-[3-metil-3-hidroxihexanoil]glutámico, ácido N2-acetilglutámico, ácido N2-[prop-2-enoil]glutámico, ácido N2-[2-metilprop-2-enoil]glutámico, ácido N2-propanoilglutámico, ácido N2-[2-metilpropanoil]glutámico, ácido N2-[but-2-enoil]glutámico, ácido N2-[2-metilbut-2-enoil]glutámico, ácido N2-butanoilglutámico, ácido N2-[2-metilbutanoil]glutámico, ácido N2-[3-metilbutanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxi-3-metilbutanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxi-3-metilbutanoil]glutámico, ácido N2-[pent-2-enoil]glutámico, ácido N2-[2-metilpent-2-enoil]glutámico, ácido N2-pentanoilglutámico, ácido N2-[2-metilpentanoil]glutámico, ácido N2-[3-metilpentanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxi-3-metilpentanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxi-3-metilpentanoil]glutámico, ácido N2-[hex-2-enoil]glutámico, ácido N2-[2-metilhex-2-enoil]glutámico, ácido N2-hexanoilglutámico, ácido N2-[2-metilhexanoil]glutámico, ácido N2-[3-metilhexanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxihexanoil]glutámico, ácido N2-[hept-2-enoil]glutámico, ácido N2-[2-metilhept-2-enoil]glutámico, ácido N2-heptanoilglutámico, ácido N2-[2-metilheptanoil]glutámico, ácido N2-[3-metilheptanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxiheptanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxi-3-metilheptanoil]glutámico, ácido N2-[oct-2-enoil]glutámico, ácido N2-[2-metiloct-2-enoil]glutámico, ácido N2-octanoilglutámico, ácido N2-[2-metiloctanoil]glutámico, ácido N2-[3-metiloctanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxi-3-metiloctanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxi-3-metiloctanoil]glutámico, ácido N2-[non-2-enoil]glutámico, ácido N2-[2-metilnon-2-enoil]glutámico, ácido N2-nonanoilglutámico, ácido N2-[2-metilnonanoil]glutámico, ácido N2-[3-metilnonanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxi-3-metilnonanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxi-3-metilnonanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxi-3-metilnonanoil]glutámico, ácido N2-[dec-2-enoil]glutámico, ácido N2-[2-metildec-2-enoil]glutámico, ácido N2-decanoilglutámico, ácido N2-[2-metildecanoil]glutámico, ácido N2-[3-metildecanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxi-3-metildecanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxi-3-metildecanoil]glutámico, ácido N2-[undec-2-enoil]glutámico, ácido N2-[2-metilundec-2-enoil]glutámico, ácido N2-undecanoilglutámico, ácido N2-[2-metilundecanoil]glutámico, ácido N2-[3-metilundecanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxi-3-metilundecanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxi-3-metilundecanoil]glutámico, ácido N2-[dodec-2-enoil]glutámico, ácido N2-[2-metildodec-2-enoil]glutámico, ácido N2-dodecanoilglutámico, ácido N2-[2-metildodecanoil]glutámico, ácido N2-[3-metildodecanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxi-3-metildodecanoil]glutámico, ácido N2-[3-hidroxi-3-metildodecanoil]glutámico y ácido N α -hexanoilglutámico.

- e) Ésteres de ácidos tales como los ésteres de ácidos de fórmula (T1) tal como se define previamente, preferentemente los ésteres de fórmula (T'1) que figuran a continuación:

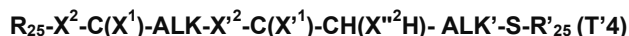


fórmula (T'1) en la que:

- R^{11} es como se ha definido previamente; y
- R^{11} representa i) un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$) lineal o ramificado que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con al menos un grupo hidroxilo, ii) un grupo alqueno ($\text{C}_2\text{-C}_{20}$) lineal o ramificado que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con al menos un grupo hidroxilo; el grupo alquilo o alqueno contiene particularmente entre 2 y 14 átomos de carbono, y más particularmente R^{11} representa un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) tal como metilo.

En particular, se eligen los ésteres metílicos de los siguientes ácidos: ácido acético, ácido 2-propenoico, ácido propanoico, ácido 2-metilpropanoico, ácido 2-metilpropenoico, ácido 2-butenico, ácido 2-metil-2-butenico, ácido 3-metil-2-butenico, ácido butanoico, ácido 2-metilbutanoico, ácido 3-metilbutanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilbutanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilbutanoico, ácido 2-pentenoico, ácido 2-metil-2-pentenoico, ácido 3-metil-2-pentenoico, ácido pentanoico, ácido 2-metilpentanoico, ácido 3-metilpentanoico, 3-hidroxi-3-metilpentanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilpentanoico, ácido 3-metil-2-hexenoico, ácido 3-hidroxi-3-metilhexanoico, ácido 3-hidroxi-4-metilhexanoico, ácido 3-hidroxi-4-metilhexanoico, ácido 2-heptenoico, ácido 2-metil-2-heptenoico, ácido 3-metil-2-heptenoico, ácido heptanoico, ácido 2-metilheptanoico, ácido 3-metilheptanoico, ácido 3-hidroxiheptanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilheptanoico, ácido 2-octenoico, ácido 2-metil-2-octenoico, ácido 3-metil-2-octenoico, ácido octanoico, ácido 2-metiloctanoico, ácido 3-metiloctanoico, ácido 3-hidroxi-3-metiloctanoico, ácido 2-nonenoico, ácido 2-metil-2-nonenoico, ácido 3-metil-2-nonenoico, ácido nonanoico, ácido 2-metilnonanoico, ácido 3-metilnonanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilnonanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilnonanoico, ácido 2-decenoico, ácido 2-metil-2-decenoico, ácido 3-metil-2-decenoico, ácido 3-hidroxi-3-metildecenoico, ácido 10-hidroxi-3-metildecenoico, ácido 2-undecenoico, ácido 2-metil-2-undecenoico, ácido 3-metil-2-undecenoico, ácido undecanoico, ácido 2-metilundecanoico, ácido 3-metilundecanoico, ácido 3-hidroxiundecanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilundecanoico, ácido dodecanoico, ácido 2-hidroxidodecanoico, ácido tridecanoico, ácido 2-hidroxidodecanoico o ácido tridecanoico.

- f) Los productos conjugados de 3-metil-3-sulfanilhexan-1-ol, en particular, de fórmula (**T'4**) que figura a continuación:



fórmula (**T'4**) en la que:

- R_{25} y R'_{25} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (C_1-C_8) lineal o ramificado o un grupo alqueno (C_2-C_8) lineal o ramificado tal como metilo, opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo; preferiblemente, R_{25} representa un átomo de hidrógeno y R'_{25} representa un grupo alquilo (C_1-C_6) opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo;
- ALK y ALK' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alqueno (C_1-C_8) lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con un grupo $-X^2-R_{25}$, con R_{25} ;
- X^1 y X^2 , que pueden ser idénticos o diferentes, son como se definen previamente, preferiblemente $X^1 = X^2 = O$;
- X'^1 y X'^2 , y X''^2 , que pueden ser idénticos o diferentes, son como se define para X^1 y X^2 respectivamente, preferiblemente $X'^2 = X''^2 = NH$ y/o $X'^1 = O$.

En particular, los compuestos olorosos se eligen entre los compuestos siguientes: S-(1-hidroxi-3-metilhexan-3-il)cisteinilglicina, S-(1-hidroxi-2-metilhexan-3-il)cisteinilglicina, S-(1-hidroxi-2-metilbutan-3-il)cisteinilglicina, S-(1-hidroxi-3-metilhexan-3-il)cisteinilglicina, S-(1-hidroxi-3-metilpentan-3-il)cisteinilglicina, S-(1-hidroxi-3-metilbutan-3-il)cisteinilglicina, S-(1-hidroxi-3-metilhexan-3-il)cisteinilglicina y S-(1-hidroxi-2-metilhexan-3-il)cisteinilglicina, y también los enantiómeros y mezclas racémicas de los mismos.

- g) Esteroides sulfo-conjugados, en particular los derivados sulfato de fórmula (**T3**) como se ha definido previamente, que comprenden al menos una función sulfato.

En particular, los compuestos olorosos se eligen de los sulfatos derivados de dehidroepiandrosterona (DHEA), androsterona y testosterona, 5 α -androst-16-en-3 α -sulfato, androsta-5,16-dien-3 β -sulfato, sulfato de dehidroepiandrosterona, sulfato de testosterona, sulfato de 5 α -dihidrotestosterona y 5 α -androstan-17-en-3 α -sulfato.

En particular, se puede hacer mención a los compuestos olorosos de fórmula (**T'1**) elegidos del éster metílico del ácido 3-hidroxi-3-metilhexanoico, el éster metílico del ácido 3-hidroxi-4-metiloctanoico, el éster metílico del ácido (E)-3-metil-2-hexenoico, el éster metílico del ácido 3-hidroxi-3-metilhexanoico y el éster metílico del ácido 3-hidroxi-3-metilhexanoico.

Más particularmente, los ésteres metílicos de los siguientes ácidos: ácido 2-metilpropanoico, ácido 3-metil-2-hexenoico, ácido 3-hidroxi-3-metilhexanoico, ácido 3-hidroxi-4-metiloctanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilhexanoico y ácido 3-hidroxi-3-metilhexanoico.

Preferiblemente, la(s) molécula(s) impresa(s) son de las fórmulas (T1) y (T4) y, en particular, ácido 3-metil-2-hexenoico y ácido N-[3-metilhex-2-enoil]glutámico.

El disolvente porógeno

5 Los MIPs se preparan a partir de disolvente porógeno, cuya polaridad preferiblemente i) hace posible disolver la molécula impresa y/o ii) se adapta a la interacción de dicha molécula impresa con los monómeros funcionales.

La expresión disolvente "porógeno" significa un disolvente que es capaz de crear una red porosa capaz de transportar los moldes o moléculas olorosas o las moléculas que son la fuente del olor desagradable de las huellas en el polímero formado.

10 De acuerdo con una realización particular de la invención, el volumen de disolvente porógeno utilizado para la preparación de un polímero "a granel" tal como se define previamente se calcula por medio de la siguiente relación $\underline{n} = V_{\text{disolvente porógeno}} / (V_{\text{disolvente porógeno}} + V_{\text{monómero funcional}})$, siendo \underline{n} inclusive entre 0,2 y 0,9, más particularmente entre 0,3 y 0,8 y preferentemente entre 0,5 y 0,6.

15 De acuerdo con un modo preferido de la invención, cuando están implicados enlaces hidrógeno o interacciones iónicas o enlaces de coordinación con metales de transición, los disolventes porógenos en el proceso para la síntesis del o de los MIPs de la invención son disolventes de débil naturaleza donante o aceptora de enlaces hidrógeno, y que son escasamente polares, del tipo tal como benceno, tolueno, cloroformo o diclorometano.

De acuerdo con un modo preferido, cuando la disolución de la molécula de impresión en la mezcla de prepolimerización lo exige, el disolvente porógeno es un disolvente prótico polar tal como alcoholes C₁-C₈, por ejemplo etanol.

20 De acuerdo con otra realización preferida, el disolvente porógeno es un disolvente aprótico polar tal como acetonitrilo, tetrahidrofurano (THF), dialquilformamidas (dimetilformamida y dietilformamida), N-metil-2-pirrolidinona (NMP), N-etil-2-pirrolidinona (NEP), N,N'-dimetilpropileneurea (DMPU) y dimetilsulfóxido (DMSO).

25 De acuerdo con un modo particularmente ventajoso, la composición de la invención que comprende el o los MIPs también comprende al menos un disolvente porógeno cosmético utilizado durante la síntesis de dicho o dichos MIPs con la o las moléculas de impresión.

Ventajosamente, el disolvente porógeno puede ser suplementado con un modificador de naturaleza donante o aceptora de enlaces de hidrógeno, que es de carácter ácido, más que ácidos orgánicos, en particular ácidos carboxílicos (C₁-C₈) tales como ácido acético; y/o que es de carácter básico más que bases orgánicas del tipo (di)alquil (C₁-C₈)amina tales como dietilamina.

30 Preferentemente, el disolvente porógeno utilizado en la invención para la preparación de los MIPs es un disolvente elegido entre disolventes próticos polares tales como alcoholes C₁-C₈, por ejemplo etanol.

Caracterización del MIP

35 La caracterización del MIP consiste en demostrar la formación de huellas y en evaluar su número y su afinidad por la molécula objetivo. Estos resultados pueden ser complementados por un estudio de la morfología del material (tamaño y forma de las partículas, porosidad y superficie específica). Estos métodos son conocidos por los expertos en la técnica (véase, por ejemplo, el punto 1.7, p 49 de la tesis doctoral de junio de 2010 de R. Walsh, *Development and characterization of MIP* http://repository.wit.ie/1619/1/Development_and_characterisation_of_molecularly_imprinted_suspension_polymers.pdf)

Composiciones cosméticas:

La composición cosmética de acuerdo con la invención es una composición que está en un medio fisiológicamente aceptable, que es preferentemente un medio dermatológicamente aceptable, es decir un medio que no tiene olor o aspecto desagradable, y que es perfectamente compatible con la vía de administración tópica.

En el presente caso, en el que la composición está destinada para la administración tópica, es decir, para la administración por aplicación a la superficie del material queratínico bajo consideración, se considera que un medio de este tipo, en particular, es fisiológicamente aceptable cuando no causa escozor, tirantez o enrojecimiento inaceptable para el usuario.

- 5 Un medio fisiológicamente aceptable es preferentemente un medio cosmética o dermatológicamente aceptable, es decir, un medio que carece de olor o aspecto desagradable y que es totalmente compatible con la vía de administración tópica.

10 En el presente caso, en que la composición está destinada para la administración tópica, es decir, para la administración por aplicación a la superficie del material queratínico bajo consideración, un medio de este tipo se considera, en particular, que es fisiológicamente aceptable cuando no causa escozor, tirantez o enrojecimiento inaceptable para el usuario.

La composición cosmética de acuerdo con la invención puede ser agua o una mezcla de agua y de uno o más disolventes orgánicos o una mezcla de disolventes orgánicos.

15 La expresión "*disolvente orgánico*" significa una sustancia orgánica que es capaz de disolver o dispersar otra sustancia sin modificarla químicamente.

La composición cosmética desodorante puede comprender también, además de los MIPs de acuerdo con la invención, al menos un agente activo desodorante adicional y/o al menos un agente activo antitranspirante tal como se define a continuación.

Agentes activos desodorantes

20 De acuerdo con una realización particular de la invención, la composición de acuerdo con la invención contiene uno o más agentes activos desodorantes, por ejemplo:

- agentes bacteriostáticos u otros agentes bactericidas tales como 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil-éter (triclosan), 2,4-dicloro-2'-hidroxidifenil-éter, 3',4',5'-triclorosalicilanilida, 1-(3',4'-diclorofenil)-3-(4'-clorofenil)urea (triclocarban) o 3,7,11-trimetildodeca-2,5,10-trienol (farnesol); sales de amonio cuaternario tales como sales de cetiltrimetilamonio o sales de cetilpiridinio; clorhexidina y sus sales; monocaprato de diglicerilo, monolaurato de diglicerilo, monolaurato de glicerilo; sales de polihexametilen-biguanida;
 - sales de zinc;
 - absorbentes del olor tales como zeolitas, ciclodextrinas, silicatos de óxidos metálicos tales como los descritos en la solicitud de patente de EE.UU. 2005/063 928; partículas de óxidos metálicos modificados con un metal de transición tal como se describe en las solicitudes de patente de EE.UU. 2005/084 464 y EE.UU. 2005/084 474, aluminosilicatos tales como los descritos en la solicitud de patente EP 1 658 863, partículas basadas en quitosano tales como las descritas en la patente de EE.UU. 6 916 465;
 - sustancias que bloquean las reacciones enzimáticas responsables de la formación de compuestos olorosos tales como arilsulfatasa, 5-lipoxigenasa, aminocilasa o inhibidores de β -glucuronidasa;
 - y sus mezclas.
- 25
30
35

40 Los agentes activos desodorantes pueden estar presentes en la composición de acuerdo con la invención en una proporción de 0,01% a 10% en peso y preferiblemente en una proporción de 0,1% a 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Agentes activos antitranspirantes

45 Los agentes activos antitranspirantes se seleccionan preferiblemente de sales de aluminio y/o zirconio; complejos de hidroxiclورو de zirconio y de hidroxiclورو de aluminio con un aminoácido tales como los descritos en la patente US-3 792 068, comúnmente conocidos como complejos "ZAG". Tales complejos son generalmente conocidos bajo el nombre de ZAG (cuando el aminoácido es glicina). Se pueden citar, entre estos productos, a octaclorohidrex de aluminio zirconio GLY, pentaclorohidrex de aluminio zirconio GLY, tetraclorohidrex de aluminio y zirconio GLY y triclorohidrex de aluminio y zirconio GLY.

Se hará uso, más particularmente, de hidrocloreto de aluminio en forma activada o no activada.

Los agentes activos antitranspirantes pueden estar presentes en la composición de acuerdo con la invención en una proporción de 0,001% a 30% en peso y preferiblemente en una proporción de 0,5% a 25% en peso, con respecto al peso total de la composición.

5 FORMAS GALÉNICAS

La composición de acuerdo con la invención puede proporcionarse en cualquier forma de formulación utilizada convencionalmente para una aplicación tópica y, en particular, en forma de geles acuosos o de disoluciones acuosas o acuosas/alcohólicas. Pueden proporcionarse también, por adición de una fase grasa u oleosa, en forma de dispersiones del tipo de loción, de emulsiones con una consistencia líquida o semi-líquida del tipo leche, obtenidas por dispersión de una fase grasa en una fase acuosa (O/W) o viceversa (W/O), o de suspensiones o emulsiones con una consistencia suave, semisólida o sólida del tipo crema o gel, o alternativamente de emulsiones múltiples (W/O/W u O/W/O), de microemulsiones, de dispersiones vesiculares de tipo iónico y/o no iónico, o de dispersiones de fase cérea/acuosa. Estas composiciones se preparan de acuerdo con los métodos habituales.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden especialmente acondicionarse en forma presurizada en un dispositivo de aerosol o en un frasco dispensador con bomba; acondicionarse en un dispositivo equipado con una pared perforada, especialmente una rejilla; acondicionarse en un dispositivo equipado con un aplicador de bola ("roll-on"); acondicionarse en forma de varitas (palitos) o en forma de un polvo suelto o compactado. A este respecto, comprenden los ingredientes utilizados generalmente en productos de este tipo, que son bien conocidos para una persona experta en la técnica.

De acuerdo con otra forma específica de la invención, las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser anhidras.

La expresión "composición anhidra" significa una composición que contiene menos de 2% en peso de agua, o incluso menos de 0,5% de agua, con respecto al peso total de la composición, y especialmente es anhidra, no añadiéndose agua durante la preparación de la composición, pero que corresponde al agua residual proporcionada por los ingredientes mixtos.

De acuerdo con otra forma específica de la invención, las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser sólidas, en particular en forma de varita o de palito.

La expresión "*composición sólida*" pretende designar una composición para la que la fuerza máxima medida por texturometría durante la penetración de una sonda en la muestra de la fórmula es al menos igual a 0,25 newtons, en particular al menos igual a 0,30 newtons y especialmente al menos igual a 0,35 newtons, evaluada en condiciones de medición precisos de la siguiente manera.

Las fórmulas se vierten en caliente en los frascos con un diámetro de 4 cm y una profundidad de 3 cm. El enfriamiento se lleva a cabo a temperatura ambiente. La dureza de las fórmulas producidas se mide después de un intervalo de 24 horas. Los frascos que contienen las muestras se caracterizan en texturometría utilizando un analizador de la textura tal como el vendido por Rheo, TA-XT2, de acuerdo con el siguiente protocolo: una sonda de tipo de bola de acero inoxidable con un diámetro de 5 mm se pone en contacto con la muestra a una velocidad de 1 mm/s. El sistema de medición detecta la interfaz con la muestra, con un umbral de detección igual a 0,005 newtons. La sonda se hunde 0,3 mm en la muestra, a una velocidad de 0,1 mm/s. El dispositivo de medición registra el cambio en la fuerza medida en la compresión en el tiempo, durante la fase de penetración. La dureza de la muestra corresponde a la media de los valores máximos de la fuerza detectada durante la penetración, a través de al menos tres mediciones.

Fase acuosa

Las composiciones de acuerdo con la invención destinadas a uso cosmético pueden comprender al menos una fase acuosa. Están especialmente formuladas como lociones acuosas o como emulsiones de agua-en-aceite o de aceite-en-agua o como emulsiones múltiples (emulsiones triples de aceite-en-agua-en-aceite o agua-en-aceite-en-agua (emulsiones de este tipo se conocen y describen, por ejemplo, por C. Fox en "Cosmetics and Toiletries" - noviembre de 1986 - Vol. 101 - páginas 101-112)).

5 La fase acuosa de dichas composiciones contiene agua y, en general, otros disolventes solubles en agua o miscibles en agua. Los disolventes solubles en agua o miscibles en agua comprenden monoalcoholes con una cadena corta, por ejemplo de C₁-C₄, tal como etanol o isopropanol; dioles o polioles, por ejemplo etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, hexilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 2-etoxietanol, dietilenglicol-monometil-éter, trietilenglicol-monometil-éter y sorbitol. Propilenglicol, glicerol y 1,3-propanodiol se utilizarán más particularmente.

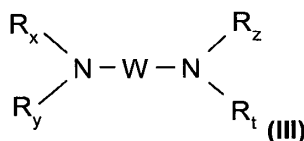
pH de la composición

La composición de acuerdo con la invención tiene preferiblemente un pH que oscila entre 3 y 9, de acuerdo con el soporte elegido.

10 De acuerdo con un modo particular de la invención, el pH de la o las composiciones es neutro o incluso ligeramente ácido. Preferiblemente, el pH de la composición está entre 6 y 7.

El pH de estas composiciones se puede ajustar al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en cosmética o, alternativamente, utilizando sistemas tampón estándar.

15 La expresión "*agente alcalinizante*" o el término "*base*" significa un agente para aumentar el pH de la composición en la que está presente. El agente alcalinizante es una base de Brønsted, Lowry o Lewis. Puede ser mineral u orgánico. En particular, dicho agente se selecciona de a) amoniaco acuoso, b) (bi)carbonato, c) alcanolaminas tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y sus derivados, d) etilendiaminas oxietilenadas y/u oxipropilenadas, e) aminas orgánicas, f) hidróxidos minerales u orgánicos, g) silicatos de metales alcalinos tales como metasilicatos de sodio, h) aminoácidos, preferiblemente aminoácidos de carácter básico tales como arginina, lisina, ornitina, citrulina e histidina, e i) los compuestos de fórmula (III) que figura a continuación:



fórmula (III) en la que:

- **W** es un radical alquileo C₁-C₆ divalente, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₆, y/o está opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos tales como oxígeno o NR_u;
- **R_x, R_y, R_z, R_t y R_u**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆, hidroxialquilo C₁-C₆ o aminoalquilo C₁-C₆.

Ejemplos de aminas de fórmula (III) que se pueden mencionar incluyen 1,3-diaminopropano, 1,3-diamino-2-propanol, espermina y espermidina.

30 El término "*alcanolamina*" significa una amina orgánica que comprende una función amina primaria, secundaria o terciaria, y uno o más grupos alquilo C₁-C₈ lineales o ramificados que portan uno o más radicales hidroxilo.

35 Entre los hidróxidos minerales u orgánicos se puede hacer mención a los elegidos entre a) hidróxidos de un metal alcalino, b) hidróxidos de un metal alcalinotérreo, por ejemplo hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, c) hidróxidos de un metal de transición, d) hidróxidos de lantánidos o actínidos, hidróxidos de amonio cuaternario e hidróxido de guanidinio. Los hidróxidos minerales u orgánicos a) y b) son los preferidos.

Entre los agentes acidificantes para las composiciones utilizadas en la invención, ejemplos que se pueden mencionar incluyen ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos, por ejemplo ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico, o ácidos sulfónicos.

40 Los agentes alcalinizantes y los agentes acidificantes como los definidos previamente representan preferiblemente de 0,001% a 20% en peso con respecto al peso de la composición que los contiene y más particularmente de 0,005% a 8% en peso de la composición.

Excipientes:

La composición también puede comprender uno o más ingredientes adicionales. Se entiende que la cantidad de estos ingredientes se puede ajustar por una persona experta en la técnica con el fin de no perjudicar el efecto deseado en el contexto de la presente invención. Entre estos ingredientes, se puede hacer mención a emulsionantes, fases grasas, aceites, agentes estructurantes, ceras, compuestos pastosos que no sean ceras, agentes (agentes gelificantes lipófilos orgánicos), espesantes, agentes de suspensión, agentes propulsores y aditivos gelificantes. Entre estos, se puede hacer mención más en particular a:

Emulsionantes de aceite-en-agua

La composición de acuerdo con la invención puede comprender al menos un emulsionante. Como emulsionantes que pueden utilizarse en las emulsiones de aceite en agua o las emulsiones triples de aceite-en-agua-en-aceite, ejemplos que se pueden mencionar incluyen emulsionantes no iónicos tales como ésteres de ácidos grasos oxialquilénados de glicerol; alquil-éteres grasos oxialquilénados; ésteres de azúcares tales como estearato de sacarosa; y sus mezclas.

Emulsionantes de agua-en-aceite

Entre los emulsionantes que pueden utilizarse en las emulsiones de agua-en-aceite o las emulsiones triples de agua en aceite-en-agua-en-aceite, ejemplos que se pueden mencionar incluyen copolioses de alquildimeticona.

También se hará mención, entre los emulsionantes de agua-en-aceite, a emulsionantes no iónicos derivados de ácidos grasos y polioles, poliglicósidos de alquilo (APGs), ésteres de azúcares y sus mezclas.

La cantidad total de emulsionantes en la composición estará preferiblemente, en la composición de acuerdo con la invención, en el contenido de material activo que oscila entre 1% y 8% en peso y más particularmente de 2% a 6% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Fase grasa

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender al menos una fase líquida orgánica inmiscible en agua, conocida como fase grasa. Esta fase comprende generalmente uno o más compuestos hidrofóbicos que hacen que dicha fase sea inmiscible en agua. Dicha fase es líquida (en ausencia de agente estructurante) a temperatura ambiente (20-25°C). Preferentemente, la fase orgánica orgánica-líquida inmiscible en agua de acuerdo con la invención comprende generalmente al menos un aceite volátil y/o un aceite no volátil y opcionalmente al menos un agente estructurante.

Aceite(s)

El término "aceite" se refiere a una sustancia grasa que es líquida a temperatura ambiente (25°C) y a la presión atmosférica (760 mm de Hg, es decir, 10^5 Pa). El aceite puede ser volátil o no volátil.

Para los fines de la invención, la expresión "aceite volátil" significa un aceite que es capaz de evaporarse en contacto con la piel o la fibra queratínica en menos de una hora, a temperatura ambiente y a la presión atmosférica. Los aceites volátiles de la invención son aceites cosméticos volátiles que son líquidos a temperatura ambiente y que tienen una presión de vapor no nula, a temperatura ambiente y a la presión atmosférica, que oscilan entre 0,13 Pa y 40 000 Pa (10^{-3} a 300 mm de Hg), en particular, que oscilan entre 1,3 Pa y 13 000 Pa (0,01 a 100 mm de Hg) y más particularmente que oscilan entre 1,3 Pa y 1300 Pa (0,01 a 10 mm de Hg).

La expresión "aceite no volátil" significa un aceite que permanece sobre la piel o la fibra de queratina a temperatura ambiente y a la presión atmosférica durante al menos varias horas y que tiene especialmente una presión de vapor de menos de 10^{-3} mm de Hg (0,13 Pa).

El aceite se puede elegir de cualquier aceite fisiológicamente aceptable y, en particular, aceites cosméticamente aceptables, en particular aceites minerales, animales, vegetales o sintéticos; en particular aceites basados en hidrocarburos volátiles o no volátiles y/o aceites de silicona y/o aceites fluorados, y sus mezclas.

Más precisamente, la expresión "*aceite basado en hidrocarburos*" significa un aceite que comprende principalmente átomos de carbono y de hidrógeno y opcionalmente una o más funciones seleccionadas entre hidroxilo, éster, éter y funciones carboxílicas. Generalmente, el aceite exhibe una viscosidad de 0,5 a 100 000 mPa.s, preferentemente de 50 a 50 000 mPa.s y más preferiblemente de 100 a 30 000 mPa.s.

5 *Agente(s) estructurante(s)*

Las composiciones de acuerdo con la invención que comprenden una fase grasa pueden comprender adicionalmente al menos un agente estructurante para dicha fase grasa, que puede seleccionarse preferiblemente de ceras, compuestos pastosos, agentes gelificantes lipófilos, inorgánicos u orgánicos, y sus mezclas.

Cera(s)

- 10 La cera es generalmente un compuesto lipofílico que es sólido a temperatura ambiente (25°C), que presenta un cambio de estado sólido/líquido reversible y que tiene un punto de fusión mayor que o igual a 30°C que puede oscilar hasta 200°C y, en particular, hasta 120°C.

En particular, las ceras adecuados para la invención pueden presentar un punto de fusión mayor que o igual a 45°C y, en particular, mayor que o igual a 55°C.

- 15 La composición de acuerdo con la invención comprenderá preferiblemente un contenido de cera(s) que oscila entre 3% y 20% en peso con respecto al peso total de la composición, en particular de 5% a 15% y más particularmente de 6% a 15%.

- 20 De acuerdo con una forma particular de la invención, en el contexto de composiciones sólidas anhidras en forma de palito, se hará uso de micro-ceras de polietileno en forma de cristalitas con una relación de aspecto por lo menos igual a 2, y con un punto de fusión que oscila entre 70 y 110°C y preferiblemente de 70 a 100°C, con el fin de reducir o incluso eliminar la presencia de estratos en la composición sólida. Estos cristalitas en forma de aguja y, en particular, sus dimensiones se pueden caracterizar visualmente de acuerdo con el siguiente método.

Compuesto(s) pastoso(s)

- 25 Para los fines de la presente invención, la expresión "*compuesto pastoso*" significa un compuesto graso lipofílico que sufre un cambio de estado sólido/líquido reversible, que tiene en el estado sólido una organización cristalina anisotrópica, y que comprende, a una temperatura de 23°C, una fracción líquida y una fracción sólida.

Agentes gelificantes lipófilos orgánicos

Los agentes gelificantes lipófilos orgánicos poliméricos son, por ejemplo, organopolisiloxanos elastoméricos parcial o totalmente reticulados, de estructura tridimensional, tales como los vendidos bajo los nombres.

30 *Aditivos*

Las composiciones cosméticas de acuerdo con la invención pueden comprender también adyuvantes cosméticos seleccionados entre suavizantes, antioxidantes, opacificantes, estabilizantes, humectantes, vitaminas, bactericidas, agentes conservantes, polímeros, perfumes, polvos orgánicos o cualquier otro ingrediente habitualmente utilizado en cosmética para este tipo de aplicación.

35 *Espesantes y agentes de suspensión*

Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden comprender al menos un espesante y/o al menos un agente de suspensión.

Espesantes

Los espesantes pueden elegirse de polímeros de carboxivinilo; poliacrilamidas; polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, que están opcionalmente reticulados y/o neutralizados; copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y de acrilato de hidroxietilo; derivados de celulosa; polisacáridos; sílices, y también polímeros catiónicos.

5 *Agentes de suspensión*

La composición de la invención también puede comprender uno o más agentes de suspensión, que se eligen preferiblemente de arcillas de montmorillonita modificadas hidrofóbicas tales como las bentonitas modificadas hidrofóbicas o hectoritas.

10 Los agentes de suspensión están presentes preferiblemente en cantidades que oscilan entre 0,1% y 5% en peso y más preferentemente entre 0,2% y 2% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Las cantidades de estos diversos constituyentes que pueden estar presentes en la composición cosmética de acuerdo con la invención son los utilizados convencionalmente en las composiciones para el tratamiento de la transpiración.

Aerosoles

15 Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden ser presurizadas y envasadas en un dispositivo de aerosol compuesto de:
(A) un recipiente que comprende una composición como se ha definido previamente,
(B) al menos un propulsor y un medio para dispensar dicha composición de aerosol.

Proceso para el uso de los MIPs como agentes desodorantes

20 Una realización particular de la invención se refiere a procesos para atrapar los olores.

De acuerdo con un modo particular de la invención, el proceso de captura se lleva a cabo utilizando una composición cosmética en forma de disolución, en polvo, mousse, etc., que se deposita en la superficie de la piel, especialmente en las partes con una alta densidad de glándulas sudoríparas tales como las axilas.

Un modo particular de la invención se refiere a un proceso de captura que se realiza a la temperatura de la piel.

25 Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención sin tener, sin embargo, un carácter limitativo.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 - Síntesis de MIP1 y ensayo de captura

Síntesis de MIP1

Ingredientes		Cantidad	Relación molar como una función de la molécula de impresión o molde
ácido 3-metilhex-2-enoil]glutámico (glum3M2H)	Molécula molde	270 mg	1
3-aminopropil trietoxisilano (APTES)	Monómero funcional	500 mg	1
Ortosilicato de tetraetilo (TEOS)	Agente reticulante	10 g	24
Amoniaco acuoso (disolución acuosa al 28%)	Iniciador de la polimerización	3 ml	
Etanol	Disolvente (porógeno)	2*50 ml	

3M2H, APTES y TEOS se mezclan juntos en las proporciones y cantidades definidas en la tabla anterior. Se añade etanol (50 ml) y la mezcla se agita durante 5 minutos. A continuación, se añade el amoniaco acuoso (gota a gota). Al final de la adición, se añade etanol (50 ml). La mezcla se agita durante 18 horas a temperatura ambiente y a presión atmosférica, se filtra, se lava con etanol (100 ml), con acetona (100 ml) y después se seca al aire. El polvo blanco bruto se tritura a continuación en presencia de una disolución derivada de una mezcla de ácido acético (4 ml) y etanol (100 ml), durante 15 minutos. Dicho polvo se separa finalmente por filtración, se lava con etanol (100 ml) y después se seca al aire. Se obtiene un polvo blanco.

- 5 La morfología de las partículas se caracteriza utilizando una máquina de microscopía óptica (Morphologi G3 de la compañía Malvern Instruments). 2 mg del polvo se someten a ultrasonidos en 1 mL de agua durante 5 minutos y después se analizan. Las partículas tienen un diámetro medio de 1,92 micras y una circularidad media de 0,74.

Síntesis del NIP1 comparativa:

NIP1 se sintetiza en las mismas condiciones operativas y utilizando las mismas cantidades de ingredientes que para MIP1, excepto que la mezcla no comprende molde alguno. Se obtiene un polvo blanco (4,5 g).

- 15 La morfología de las partículas se caracteriza como en el ejemplo MIP1. Las partículas tienen un diámetro medio de 2,53 micras y una circularidad media de 0,76.

Ejemplo 2 - Síntesis de MIP2

Síntesis de MIP2

Ingredientes		Cantidad	Relación molar como una función de la molécula de impresión o molde
ácido N-[3-metilhex-2-enoil] glutámico (glum3M2H)	Molécula molde	1,1 g	1
3-aminopropil funcional trietoxisilano (APTES)	Monómero	1 g	1
Ortosilicato de tetraetilo (TEOS)	Agente reticulante	10 g	10
Amoniaco acuoso (disolución acuosa al 28%)	Iniciador de la polimerización	3 ml	
Etanol	Disolvente (porógeno)	100 ml	

- 5 Glum3M2H, APTES y TEOS se mezclan juntos en las proporciones y cantidades definidas en la tabla anterior. Se añade etanol (100 ml) y la mezcla se agita durante 5 minutos. Se añade una disolución de ácido clorhídrico (al 37%, 0,5 ml) en agua (50 ml) y la mezcla se agita durante 15 minutos. A continuación, se añade el amoniaco acuoso (gota a gota). La mezcla se agita durante 18 horas a temperatura ambiente y a presión atmosférica, se filtra, se lava con etanol (100 ml) y con acetona (100 ml), y después se seca al aire. El polvo blanco se tritura con una disolución de ácido acético (4 ml) y etanol (100 ml), durante 15 minutos, y luego se separa por filtración, se lava con etanol (100 ml) y después se seca al aire. Se obtiene un polvo blanco (3,7 g). La morfología de las partículas se caracteriza como en el Ejemplo MIP1. Las partículas tienen un diámetro medio de 1,15 micras y una circularidad media de 0,88.

Síntesis del NIP2 comparativa:

- 10 NIP2 se sintetiza en las mismas condiciones de funcionamiento y en la misma cantidad que para MIP2, siendo la única diferencia que la mezcla no comprende el molde. Se obtiene un polvo blanco (4,1 g). La morfología de las partículas se caracteriza como en el ejemplo MIP1. Las partículas tienen un diámetro medio de 1,16 micras y una circularidad media de 0,53.

Pruebas sensoriales de olores

- 15 Se colocan 100 mg de los MIPs o NIPs en frascos que contienen una disolución etanólica de la molécula olorosa 3M2H (1,5 g%; 5 ml). Los frascos se cierran y se dejan durante 3 horas. A continuación, los frascos se abren justo antes de realizar la prueba sensorial. Los frascos se mantienen de forma independiente a una distancia de 2 cm de la nariz durante 3 segundos. La intensidad del olor se juzga por comparación de un frasco control que contiene etanol (5 ml) y un frasco que contiene una disolución etanólica de la molécula olorosa 3M2H (1,5 g%; 5 ml). A una intensidad de olor fuerte equivalente al olor del frasco que contiene una disolución etanólica de la molécula olorosa (1,5 g%; 5 ml) se la da una puntuación de 10. A una intensidad de olor débil equivalente al olor del frasco que contiene etanol solo se la da una puntuación de 1.
- 20

Resultados

Muestra	Intensidad del olor (1-10)
MIP1	2
NIP1	7
MIP2	5
NIP2	8

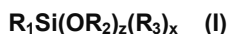
- 25 En todos estos ejemplos, los MIPs reducen muy significativamente la intensidad del olor en comparación con los NIPs. La reducción de la intensidad del olor demuestra que los MIPs tienen una mucho mejor capacidad para atrapar las moléculas olorosas que los NIPs.

REIVINDICACIONES

1. Uso cosmético de uno o más polímeros impresos molecularmente o MIPs, obtenidos vía polimerización de tipo "sol-gel" como agentes para atrapar molécula(s) en la superficie de materiales de queratina y, en particular, de la piel.
- 5 2. Uso de acuerdo con la reivindicación precedente, de uno o más polímeros impresos molecularmente o MIPs, como un agente para atrapar moléculas olorosas y/o moléculas responsables de olores tal como un agente desodorante, en particular, como un agente para atrapar selectivamente las moléculas responsables de olores del cuerpo humano, tales como los del sudor y el sebo; entendiéndose que:
- 10 - el o los MIPs se obtienen por polimerización de tipo "sol-gel"; y
 - dicha polimerización se realiza en presencia de uno o más "moldes" de la o las moléculas diana responsables del olor corporal humano.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que la polimerización de tipo "sol-gel" se realiza utilizando alcóxidos de la siguiente fórmula:

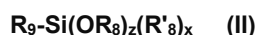


- 15 con:
- **M'** representa un metal o un átomo de silicio Si;
 - **n** es un número entero, preferiblemente mayor que 2, y
 - **R₇** representa i) un grupo alquilo (C₁-C₃₀), opcionalmente sustituido, preferiblemente no sustituido, lineal o ramificado o ii) un grupo alcoxi (C₁-C₃₀) lineal o ramificado, que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con un grupo amino N(H)R_d, representado R_d un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆), entendiéndose que al menos un radical R₇ representa un grupo alcoxi tal como se define previamente;
 - entendiéndose que el o los precursores de alcóxidos pueden estar en forma líquida o sólida, cuando son sólidos, son preferentemente solubles en disolventes comunes, en particular en disolventes cosméticamente aceptables.
- 20
- 25 4. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la polimerización de tipo "sol-gel" se realiza utilizando alcóxidos de la siguiente fórmula:



- fórmula (I), en la que:
- **R₁** representa una cadena basada en hidrocarburos C₁-C₆, lineal o ramificada, saturada o insaturada, cíclica o acíclica, que está opcionalmente sustituida, preferiblemente con un grupo seleccionado entre los siguientes grupos:
 - amina NH₂ o NHR, representando R un grupo alquilo C₁-C₄,
 - un grupo arilo o ariloxi, que está opcionalmente sustituido, especialmente con un grupo amino o con un grupo aminoalquilo C₁-C₄,
 - estando R₁ posiblemente interrumpido en su cadena con un heteroátomo, un grupo carbonilo -C(O)- o una combinación de los mismos, estando R₁ enlazado al átomo de silicio directamente a través de un átomo de carbono, en particular **R₁** representa una cadena basada en hidrocarburos C₁-C₆, lineal o ramificada, saturada o insaturada, sustituida con un grupo amino NH₂ o NHR, representando R alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ o fenilo, preferentemente, R₁ es una cadena basada en hidrocarburos C₁-C₆, lineal, saturada, sustituida con un grupo amino NH₂, tal como una cadena basada en hidrocarburos C₂-C₄, lineal, saturada, sustituida con un grupo amino NH₂,
 - **R₂** y **R₃**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente R₂ representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, particularmente lineal que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y R₃ representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono,
 - **z** designa un número entero que oscila entre 1 y 3, y
 - **x** designa un número entero que oscila entre 0 y 2, con z + x = 3, preferiblemente con x = 0 y z = 3.
- 30
- 35
- 40
- 45

5. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la polimerización de tipo “sol-gel” utiliza uno o más monómeros funcionales basados en silano de fórmula (II) a continuación:



fórmula (II), en la que:

5 - $\mathbf{R_8}$ y $\mathbf{R'_8}$, que pueden ser idénticos o diferentes, representan i) un átomo de hidrógeno, ii) un grupo alquilo (C_1-C_8), lineal o ramificado, opcionalmente sustituido, preferiblemente el grupo $\mathbf{R_8}$ es un grupo alquilo (C_1-C_4), tal como metilo o etilo y

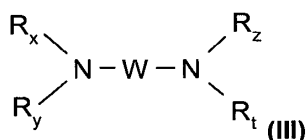
10 - $\mathbf{R_9}$ representa i) un átomo de hidrógeno, ii) un grupo $\mathbf{OR_8}$ tal como se define previamente, y iii) un grupo alquilo (C_1-C_{30}) lineal o ramificado, que está opcionalmente sustituido, en particular con un grupo tiol o hidroxilo o con un grupo amino $N(H)R_d$, representando R_d un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_6) tal como aminoetil, iv) un grupo (hetero)arilo tal como fenilo, o v) (hetero)aril-alquilo (C_1-C_6) tal como bencilo, $z = 1, 2, 3$ y $x = 0, 1, 2$ con $z + x = 3$, preferiblemente $x = 0$ y $z = 3$.

15 6. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la polimerización de tipo “sol-gel” utiliza uno o más monómeros funcionales elegidos de silanos, en particular ariltrialcoxi(C_1-C_6)silanos tales como feniltrimetoxisilano (PTMOS), (amino)(alquil)(C_1-C_6)trialcoxi(C_1-C_6)silanos tales como aminopropiltriethoxisilano (APTES) o bis(C_1-C_6)trialcoxi(C_1-C_6)sililalquil(C_1-C_6)arilo tal como bis(trimetoxisililetil)benceno (BTEB), opcionalmente en combinación con un monómero basado en acrilato tal como poli(acrilato de 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutilo) (poliHFBA); o 2-(trimetoxisililetil)piridina (TMSE-Pyr), y preferiblemente la polimerización de tipo “sol-gel” utiliza uno o más monómeros funcionales elegidos de (amino)(alquil)(C_1-C_6)trialcoxi(C_1-C_6)silanos.

20 7. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la polimerización de tipo “sol-gel” utiliza uno o más agentes reticulantes; en particular elegidos de tetraalcoxi(C_1-C_6)silanos y mercaptoalquil(C_1-C_6)trialcoxi(C_1-C_6)silanos y alquil(C_1-C_6)trialcoxi(C_1-C_6)silanos tal como tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) y metiltrimetoxisilano (C_1 -triEOS), preferentemente tetraalcoxi(C_1-C_6)silanos tal como TEOS.

25 8. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la polimerización de tipo “sol-gel” se realiza en presencia de uno o más agentes alcalinizantes elegidos de:

30 a) amoniaco acuoso, b) (bi)carbonato, c) alcanolaminas tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y sus derivados, d) etilendiaminas oxietilenadas y/u oxipropilenadas, e) aminas orgánicas, f) hidróxidos minerales u orgánicos, g) silicatos de metales alcalinos tales como metasilicatos de sodio, h) aminoácidos, preferiblemente aminoácidos de carácter básico tales como arginina, lisina, ornitina, citrulina e histidina, e i) los compuestos de fórmula (III) que figura a continuación:



fórmula (III) en la que:

35 - \mathbf{W} es un radical alquilenos C_1-C_6 divalente, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo o un radical alquilo C_1-C_6 , y/o está opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos tales como O o NR_u ;

- $\mathbf{R_x, R_y, R_z, R_t}$ y $\mathbf{R_u}$, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_6 , hidroxialquilo C_1-C_6 o aminoalquilo C_1-C_6 ;

la polimerización “sol-gel” se realiza preferentemente en presencia de amoniaco acuoso.

40 9. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la polimerización de tipo “sol-gel” se realiza con uno o más disolventes porógenos elegidos de disolventes práticos polares tales como alcoholes C_1-C_8 , por ejemplo etanol.

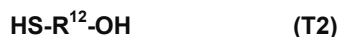
10. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la o las moléculas olorosas o la o las moléculas responsables de los olores, moléculas de impresión o moldes se eligen de:

45 a) ácidos alifáticos C_2-C_{14} ramificados y/o insaturados y/u opcionalmente sustituido tales como los de fórmula (T1) que figura a continuación:



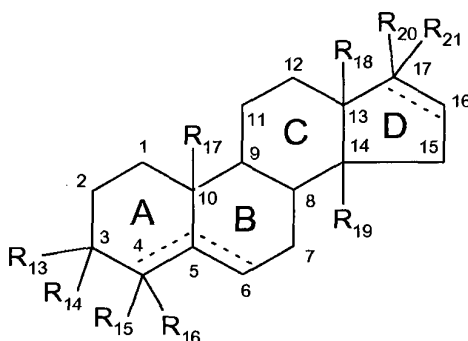
fórmula (T1) en la que R^{11} representa i) un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{12}$) lineal o ramificado que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con al menos un grupo hidroxilo, ii) un grupo alqueno ($\text{C}_2\text{-C}_{12}$) lineal o ramificado, que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con al menos un grupo hidroxilo; el grupo alquilo o alqueno contiene en particular entre 2 y 12 átomos de carbono;

b) Sulfanilalcanoles o mercaptoalcanoles tales como los de fórmula (T2) que figura a continuación:



fórmula (T2) en la que R^{12} representa un grupo alqueno ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) y preferiblemente ($\text{C}_1\text{-C}_5$) lineal o ramificado;

c) esteroides tales como los de fórmula (T3) que figura a continuación:



y también isómeros ópticos de los mismos, ácido orgánico o mineral cosmético o sales de base del mismo, y solvatos tales como hidratos,

fórmula (T3) en la que:

- 15 • R_{13} y R_{14} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxilo o, alternativamente, R_{13} y R_{14} forman, junto con el átomo de carbono que los porta, un grupo oxo;
- R_{15} y R_{16} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_8$) lineal o ramificado tal como metilo, o un grupo hidroxilo, o, alternativamente, R_{15} y R_{16} forman, junto con el átomo de carbono que los porta, un grupo oxo, en cuyo caso el enlace entre átomos de carbono 4 y 5 es un enlace sencillo;
- 20 • ----- representa un enlace sencillo o doble, entendiéndose que cuando uno de los dos enlaces entre los dos átomos de carbono 4 y 5 ó 5 y 6 es un enlace doble, entonces el otro enlace es un enlace sencillo;
- R_{17} , R_{18} y R_{19} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_8$) lineal o ramificado tal como metilo;
- 25 • R_{20} y R_{21} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_8$) lineal o ramificado tal como metilo, un grupo hidroxilo, un grupo $\text{-C(X}^1\text{)-X}^2\text{-R}_{22}$, $\text{-X}^2\text{-C(X}^1\text{)-R}_{22}$, $\text{-C(X}^1\text{)-R}_{22}$, representando X^1 y X^2 , que pueden ser idénticos o diferentes, un heteroátomo elegido de oxígeno, azufre y amino $\text{N(R}^n\text{)}$, siendo R^n un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) lineal o ramificado; preferiblemente representando X^1 y X^2 un átomo de oxígeno, representando R_{22} un átomo de hidrógeno un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o, alternativamente, R_{20} y R_{21} forman, junto con el átomo de carbono que los porta, un grupo oxo, en cuyo caso el enlace entre los átomos de carbono 16 y 17 es un enlace sencillo;
- 30 d) los aminoácidos conjugados volátiles tales como los de fórmula (T4) que figura a continuación:

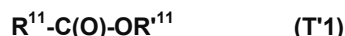


fórmula (T4) en la que:

- 35 • R_{23} y R_{24} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo $\text{-C(X}^1\text{)-X}^2\text{-R}_{25}$, $\text{-X}^2\text{-C(X}^1\text{)-R}_{25}$, $\text{-C(X}^1\text{)-R}_{25}$, con X^1 y X^2 como se ha definido previamente, preferiblemente X^1 representa un átomo de oxígeno y X^2 representa un grupo NH; R_{25} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_8$) lineal o ramificado o un grupo alqueno ($\text{C}_2\text{-C}_8$) lineal o ramificado tal como metilo, opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo;
- 40

ALK representa un grupo alquileo (C₁-C₈) lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con un grupo -C(X¹)-X²-R₂₅, o -X²-C(X¹)-R₂₅, con R₂₅, X¹ y X² como se han definido previamente, preferiblemente

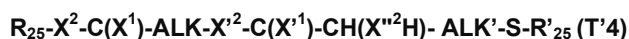
- e) los ésteres de ácidos volátiles tales como los ésteres de ácidos de fórmula **(T1)** tal como se define previamente, preferentemente los ésteres de fórmula **(T'1)** que figuran a continuación:



fórmula **(T'1)** en la que:

- **R**¹¹ es como se ha definido previamente; y
- **R**¹¹ representa i) un grupo alquilo (C₁-C₂₀) lineal o ramificado que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con al menos un grupo hidroxilo, ii) un grupo alqueno (C₂-C₂₀) lineal o ramificado que está opcionalmente sustituido, preferiblemente con al menos un grupo hidroxilo; el grupo alquilo o alqueno contiene particularmente entre 2 y 14 átomos de carbono, y más particularmente **R**¹¹ representa un grupo alquilo (C₁-C₆) tal como metilo;

- f) los productos conjugados de 3-metil-3-sulfanilhexan-1-ol, en particular, de fórmula **(T'4)** que figura a continuación:



fórmula **(T'4)** en la que:

- **R**₂₅ y **R'**₂₅, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (C₁-C₈) lineal o ramificado o un grupo alqueno (C₂-C₈) lineal o ramificado tal como metilo, opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo; preferiblemente, **R**₂₅ representa un átomo de hidrógeno y **R'**₂₅ representa un grupo alquilo (C₁-C₆) opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo;
- **ALK** y **ALK'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquileo (C₁-C₈) lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con un grupo -X²-R₂₅, con R₂₅;
- **X**¹ y **X**², que pueden ser idénticos o diferentes, son como se definen previamente, preferiblemente X¹ = X² = O;
- **X**¹ y **X**² y X^{''2}, que pueden ser idénticos o diferentes, son como se define para **X**¹ y **X**² respectivamente, preferiblemente X² = X^{''2} = NH y/o X¹ = O; y

- g) los esteroides sulfo-conjugados, en particular los derivados sulfato de fórmula **(T3)** tal como se ha definido previamente.

11. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la o las moléculas olorosas o la o las moléculas responsables de los olores se eligen de:

ácido acético, ácido 2-propenoico, ácido propanoico, ácido 2-metilpropanoico, ácido 2-metilpropenoico, ácido 2-butenoico, ácido 2-metil-2-butenoico, ácido 3-metil-2-butenoico, ácido butanoico, ácido 2-metilbutanoico, ácido 3-metilbutanoico, ácido 3-hidroxi-butanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilbutanoico, ácido 2-pentenoico, ácido 2-metil-2-pentenoico, ácido 3-metil-2-pentenoico, ácido pentanoico, ácido 2-metilpentanoico, ácido 3-metilpentanoico, ácido 3-hidroxi-pentanoico, ácido 3-hidroxi-metilpentanoico, ácido 2-heptenoico, ácido 2-metil-2-heptenoico, ácido 3-metil-2-heptenoico, ácido heptanoico, ácido 2-metilheptanoico, ácido 3-metilheptanoico, ácido 3-hidroxiheptanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilheptanoico, ácido 2-octenoico, ácido 2-metil-2-octenoico, ácido 3-metil-2-octenoico, ácido octanoico, ácido 2-metiloctanoico, ácido 3-metiloctanoico, ácido 3-hidroxi-octanoico, ácido 3-hidroxi-3-metiloctanoico, ácido 2-nonenoico, ácido 2-metil-2-nonenoico, ácido 3-metil-2-nonenoico, ácido nonanoico, ácido 2-metilnonanoico, ácido 3-metilnonanoico, ácido 3-hidroxi-nonanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilnonanoico, ácido 2-decenoico, ácido 2-metil-2-decenoico, ácido 3-metil-2-decenoico, ácido decanoico, ácido 2-metildecanoico, ácido 3-metildecanoico, ácido 3-hidroxi-decanoico, ácido 3-hidroxi-3-metildecanoico, ácido 10-hidroxi-decanoico, ácido 2-undecenoico, ácido 2-metil-2-undecenoico, ácido 3-metil-2-undecenoico, ácido undecanoico, ácido 2-metilundecanoico, ácido 3-metilundecanoico, ácido 3-hidroxiundecanoico, ácido 3-hidroxi-3-metilundecanoico, ácido dodecanoico, ácido 2-hidroxi-dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido 2-hidroxi-dodecanoico y ácido tridecanoico;

3-metil-3-sulfanilhexan-1-ol, 3-sulfanilhexan-1-ol, 2-metil-3-sulfanilbutan-1-ol, 3-sulfanilpentan-1-ol, 3-sulfanilbutan-1-ol, 3-metil-3-sulfanilpentan-1-ol y 3-metil-3-sulfanilbutan-1-ol; esteroides androst-16-eno, especialmente 5 α -androst-16-en-3-ona y 5 α -androst-16-en-3 α -ol, androst-2-en-17-ona, androsta-4,16-dien-3-ona, androsta-5,16-dien-3-ol, androst-4-en-3,17-diona, androstan-3-ona, DHEA (dehidroepiandrosterona), testosterona, DHT (dehidrotestosterona) y 3-hidroxi-5-androstan-17-ona;

el producto conjugado de glutamina con ácido (E)-3-metil-2-hexenoico y el producto conjugado de glutamina con ácido 3-hidroxi-3-metilhexanoico, 2-[3-metilhex-2-enoil]glutamina, b) N2-[3-metil-3-hidroxihexanoil]glutamina, N2-

5 acetilglutamina, N2-[prop-2-enoil]glutamina, N2-[2- metilprop-2-enoil]glutamina, N2-propanoilglutamina, N2-[2-
 metilpropanoil]glutamina, N2-[but-2-enoil]glutamina, N2-[2-metilbut-2-enoil]glutamina, N2-butanoilglutamina, N2-[2-
 metilbutanoil]glutamina, N2-[3-metilbutanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-butanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-3-
 metilbutanoil]glutamina, N2-[pent-2-enoil]glutamina, N2-[2-metilpent-2-enoil]glutamina, N2-pentanoilglutamina, N2-[2-
 metilpentanoil]glutamina, N2-[3-metilpentanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-pentanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-3-
 metilpentanoil]glutamina, N2-[hex-2-enoil]glutamina, N2-[2-metilhex-2-enoil]glutamina, N2-hexanoilglutamina, N2-[2-
 metilhexanoil]glutamina, N2-[3-metilhexanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-hexanoil]glutamina, N2-[hept-2-enoil]glutamina,
 10 N2-[2-metilhept-2-enoil]glutamina, N2-heptanoilglutamina, N2-[2-metilheptanoil]glutamina, N2-[3-
 metilheptanoil]glutamina, N2-[3-hidroxiheptanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-3-metilheptanoil]glutamina, N2-[oct-2-
 enoil]glutamina, N2-[2-metiloct-2-enoil]glutamina, N2-octanoilglutamina, N2-[2-metiloctanoil]glutamina, N2-[3-
 metiloctanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-octanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-3-metiloctanoil]glutamina, N2-[non-2-
 enoil]glutamina, N2-[2-metilnon-2-enoil]glutamina, N2-nonanoilglutamina, N2-[2-metilnonanoil]glutamina, N2-[3-
 metilnonanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-nonanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-3-metilnonanoil]glutamina, N2-[dec-2-
 enoil]glutamina, N2-[2-metildec-2-enoil]glutamina, N2-decanoilglutamina, N2-[2-metildecanoil]glutamina, N2-[3-
 metildecanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-decanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-3-metildecanoil]glutamina, N2-[undec-2-
 enoil]glutamina, N2-[2-metilundec-2-enoil]glutamina, N2-undecanoilglutamina, N2-[2-metilundecanoil]glutamina, N2-
 15 [3-metilundecanoil]glutamina, N2-[3-hidroxiundecanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-3-metilundecanoil]glutamina, N2-
 [dodec-2-enoil]glutamina, N2-[2-metildodec-2-enoil]glutamina, N2-dodecanoilglutamina, N2-[2-
 metildodecanoil]glutamina, N2-[3-metildodecanoil]glutamina, N2-[3-hidroxi-dodecanoil]glutamina y N2-[3-hidroxi-3-
 metildodecanoil]glutamina; el éster metílico del ácido 3-hidroxi-3-metilhexanoico y el éster metílico del ácido 3-
 hidroxi-4-metiloctanoico; los ésteres, preferiblemente ésteres metílicos de los ácidos mencionados previamente; S-
 (1-hidroxi-3-metilhexan-3-il)cisteinilglicina, S-(1-hidroxi-2-metilhexan-3-il)cisteinilglicina, S-(1-hidroxi-2-metilbutan-3-
 25 il)cisteinilglicina, S-(1-hidroxi-pentan-3-il)cisteinilglicina, S-(1-hidroxi-butan-3-il)cisteinilglicina, S-(1-hidroxi-3-
 metilpentan-3-il)cisteinilglicina, S-(1-hidroxi-3-metilbutan-3-il)cisteinilglicina, S-(1-hidroxi-hexan-3-il)cisteinilglicina y S-
 (1-hidroxi-2-metilhexan-3-il)cisteinilglicina; esteroides sulfo-conjugados, preferiblemente sulfatos sulfatos derivados
 de dehidroepiandrosterona (DHEA), androsterona y testosterona, 5 α -androst-16-en-3 α -sulfato, androsta-5,16-dien-
 3 β -sulfato, sulfato de dehidroepiandrosterona, sulfato de testosterona, sulfato de 5 α -dihidrotestosterona, 5 α -
 androstan-17-en-3 α -sulfato.

30 12. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la o las moléculas olorosas o
 la o las moléculas responsables de los olores se eligen de (T1) y (T4) de acuerdo con la reivindicación 10 y, en
 particular, se eligen de ácido 3-metil-2-hexenoico y ácido N-[3-metilhex-2-enoil]glutámico.

13. Procedimiento para la preparación de MIPs, de molécula o moléculas olorosas o de molécula o moléculas
 responsables de los olores a través de polimerización de tipo "sol-gel" utilizando:

35 i) uno o más monómeros funcionales tal como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, tal como
 APTES;

ii) uno o más agentes reticulantes tal como se definen en la reivindicación 7, tal como TEOS; y

iii) uno o más disolventes porógenos tal como se definen en la reivindicación 9, tal como etanol;

40 iv) una o más moléculas olorosas o moléculas responsables del olor corporal tal como se definen en una cualquiera
 de las reivindicaciones 10 a 12;

v) opcionalmente, uno o más agentes alcalinizantes, tal como se definen en la reivindicación 8, y uno o más ácidos.

14. Procedimiento para la preparación de MIPs de acuerdo con la reivindicación precedente, utilizando:

i) uno o más monómeros funcionales tal como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, tal como
 APTES

45 ii) uno o más agentes reticulantes tal como se definen en la reivindicación 7, tal como TEOS; y

iii) uno o más disolventes porógenos tal como se definen en la reivindicación 9, tal como etanol;

iv) una o más moléculas olorosas tal como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12; y

v) uno o más agentes alcalinizantes tal como se definen en la reivindicación 8

vi) opcionalmente, uno o más ácidos,

entendiéndose que los ingredientes i), ii), iii), iv) y vi) se mezclan primero juntos y luego se añade v).

50 15. Procedimiento para la preparación de MIPs de acuerdo con la reivindicación 13 ó 14, en el que la mezcla i) a v)
 se prepara a temperatura ambiente (25°C), a presión atmosférica, durante al menos una hora, preferiblemente entre
 2 horas y 48 horas y en particular entre 3 horas y 24 horas, seguido de lavado con uno o una mezcla de
 disolvente(s) (a)prótico(s) polar(es) tales como etanol o acetona, opcionalmente se seca, preferentemente al aire, y
 después se purifica por lavado con uno o una mezcla de disolvente(s) prótico(s) polar(es), seguido de al menos un
 55 lavado tal como se define previamente, y después se seca tal como se define previamente.

- 5 16. Polímero impreso molecularmente, o MIP, de molécula o moléculas obtenidas utilizando el procedimiento de preparación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, entendiéndose que la molécula o las moléculas olorosas o la molécula o las moléculas responsables de los olores se eligen de las fórmulas **(T1)** y **(T4)** de acuerdo con la reivindicación 10 y, en particular, se eligen de ácido 3-metil-2-hexenoico y ácido N-[3-metilhex-2-enoil]glutámico.
17. Composición cosmética que comprende uno o más polímeros impresos molecularmente o MIPs de moléculas olorosas tal como se define en la reivindicación precedente.
18. Composición cosmética de acuerdo con la reivindicación precedente, que comprende uno o más agentes desodorante(s) adicional(es) distintos de los MIPs y/o uno o más agente(s) activo(s) antitranspirant(es).
- 10 19. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17 y 18, acondicionada:
- a) en forma presurizada en un dispositivo de aerosol o en un frasco dispensador con bomba;
 - b) en un dispositivo equipado con una pared perforada, especialmente una rejilla;
 - c) en un dispositivo equipado con un aplicador de bola;
 - d) en forma de una varita;
- 15 e) en forma de un polvo suelto o compactado;
- caracterizada por que contiene, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos el MIP según se define en la reivindicación 16.
- 20 20. Procedimiento cosmético para el tratamiento de materiales queratínicos, especialmente la piel, contra el olor corporal y/o la o las moléculas responsables de los olores, caracterizado por que al menos una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19 se aplica a la superficie de dichos materiales.