

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 557**

51 Int. Cl.:
C07D 311/92 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
G03C 1/73 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07803260 .4**
96 Fecha de presentación: **05.09.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2066651**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.06.2009**

54 Título: **3H-nafto[2,1-b]piranos como tintes fotocromicos dicroicos y artículo óptico que los contiene**

30 Prioridad:
06.09.2006 WO PCT/IB2006/003684

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.08.2012

73 Titular/es:
**Essilor International(Compagnie Générale
d'Optique)
147, rue de Paris
94220 Charenton-le-Pont, FR**

72 Inventor/es:
**AIKEN, Stuart;
CANO, Jean-Paul;
GABBUTT, Christopher David y
HERON, Bernard Mark**

74 Agente/Representante:
Veiga Serrano, Mikel

ES 2 386 557 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

3H-Nafto[2,1-b]piranos como tintes fotocromicos dicroicos y artículo óptico que los contiene

Sector de la técnica

- 5 La presente invención se refiere a un grupo de nuevos tintes que son fotocromicos y al uso de los mismos en artículos ópticos, especialmente en lentes ópticas tales como lentes oftálmicas.

Estado de la técnica

El fotocromismo es un fenómeno físico bien conocido que se observa con ciertas clases de compuestos químicos. Una exposición detallada de este fenómeno puede encontrarse en "Photochromism : Molecules and Systems", Studies in Organic Chemistry 40, editado por H. Dürr y H. Bouas-Laurent, Elsevier, 1990.

- 10 Se sabe que cierto número de 3H-nafto[2,1-b]piranos sustituidos son capaces de ejercer un efecto fotocromico reversible como se describe por ejemplo en WO 99/31082, US 6.630.597, US 5.552.090, US 5.520.853, EP 0629.620 y US 5.623.005. Sin embargo, no se informa que ninguno de estos compuestos 3H-nafto[2,1-b]piranos tengan propiedades dicroicas.

- 15 Los dispositivos fotocromicos pasivos, es decir dispositivos que contienen tintes fotocromicos cuya absorbancia depende sólo de la presencia o ausencia de luz UV, exhiben típicamente activación (coloración) bastante rápida, pero generalmente son precisos varios minutos o incluso decenas de minutos para volver del estado coloreado al estado decolorado. Este lento descoloramiento es un grave inconveniente para el usuario de lentes fotocromicas que tiene que quitárselas para tener visión clara cuando sale de la luz solar y entra en condiciones de luz más débil.

- 20 Los solicitantes han realizado una investigación exhaustiva con el fin de proporcionar nuevos tintes fotocromicos que exhiban no sólo propiedades fotocromicas satisfactorias, tales como absorción alta en el estado coloreado, y tasas rápidas de coloración y descoloramiento, sino que puedan ser capaces también de dicroísmo y polarización lineal de la luz cuando se encuentran en una condición espacialmente ordenada, por ejemplo cuando se incorporan en cristales líquidos o materiales hospedadores polímeros orientados.

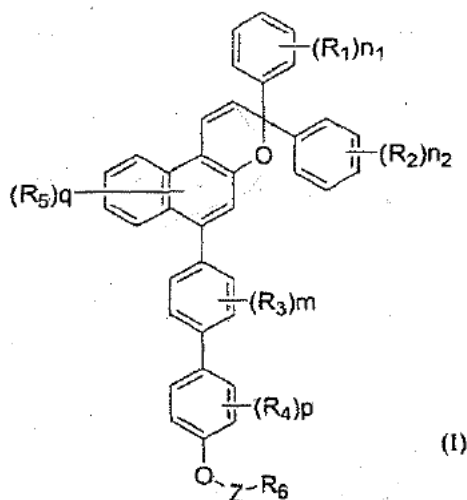
- 25 Los solicitantes acaban de sintetizar un grupo de 3H-nafto[2,1-b]piranos nuevos con un grupo bifenilo-éster sustituido mesogénico en el C-6 del núcleo naftopirano. Estos nuevos compuestos tienen propiedades dicroicas y algunos de ellos pueden ser líquidos a temperatura ambiente. Estos tintes fotocromicos líquidos representan una realización específica de la presente invención.

- 30 La incorporación del resto bifenilo-éster mejora significativamente las propiedades dicroicas de los tintes fotocromicos en el estado activado y también ejerce influencia sobre el estado de los tintes a temperatura ambiente. Los nuevos tintes, cuando se incorporan en materiales hospedadores anisótropos, tales como cristales líquidos o polímeros orientados, se alinearán fuertemente con las moléculas del material hospedador y exhibirán dicroísmo intenso, es decir, polarización de la luz, en el estado coloreado.

- 35 Los solicitantes también han observado que los nuevos tintes fotocromicos de la presente invención exhiben una tasa de descoloramiento rápida, especialmente cuando están disueltos en un medio hospedador fluido, mesomorfo o de gel, o incluso en ausencia de un medio hospedador a temperatura ambiente. Son capaces de volver del estado coloreado al estado decolorado en poco tiempo, normalmente en menos de 5 minutos, lo cual constituye una ventaja importante respecto a la mayoría de los tintes fotocromicos de la técnica anterior.

- 40 **Objeto de la invención**

Por consiguiente, la presente invención proporciona un grupo de nuevos compuestos de naftopirano representado por la fórmula (I)



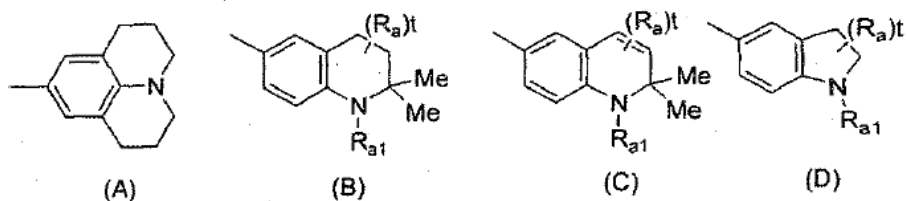
en donde:

- n_1 es un número entero comprendido entre 0 y 5 inclusive;
- n_2 es un número entero comprendido entre 0 y 5 inclusive;
- p es un número entero comprendido entre 0 y 4 inclusive;
- m es un número entero comprendido entre 0 y 4 inclusive;
- q es un número entero comprendido entre 0 y 5 inclusive;
- R_1 , R_2 y R_4 , idénticos o diferentes, independientemente uno de otro, representan un grupo seleccionado de halógeno, $-R_a$, $-OH$, $-OR_a$, $-SH$, $-SR_a$, $-NH_2$, $-NR_aR_{a1}$, $-NR_bR_c$, $-CO-R_a$, $-CO_2R_{a1}$, $-OC(O)-R_d$, $-X-(Re)-Y$ y grupo perfluoroalquilo (C_1-C_{18}) lineal o ramificado, en donde:

- R_a representa un grupo alquilo (C_1-C_{18}) lineal o ramificado;
- R_{a1} representa un grupo seleccionado de hidrógeno y grupo alquilo (C_1-C_{18}) lineal o ramificado;
- R_b y R_c ,

■ juntos y en combinación con el átomo de nitrógeno, representan un grupo heterocíclico saturado de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente un heteroátomo adicional seleccionado de O, N y S, y que puede estar sustituido opcionalmente con uno o dos grupos, idénticos o diferentes, seleccionados de halógeno, R_a , $-OH$, $-OR_a$, $-NH_2$, y $-NR_aR_{a1}$, en donde R_a y R_{a1} son como se define anteriormente en esta memoria,

■ o juntos y en combinación con el átomo de nitrógeno y el grupo fenilo adyacente forman un grupo heterocíclico de fórmula (A), (B), (C) o (D) en donde t es un número entero comprendido entre 0 y 2 inclusive, y R_a y R_{a1} son como se definieron anteriormente en esta memoria:



○ X representa un grupo seleccionado de átomo de oxígeno, $-N(R_{a1})-$, átomo de azufre, $-S(O)-$ y $-S(O_2)-$ en donde R_{a1} es como se define anteriormente en esta memoria;

○ Y representa un grupo seleccionado de $-OR_{a1}$, $-NR_{a1}R_{a2}$ y $-SR_{a1}$ en donde R_{a1} es como se define anteriormente en esta memoria y R_{a2} representa un grupo seleccionado de hidrógeno y grupo alquilo (C_1-C_{18}) lineal o ramificado;

○ R_e representa un grupo alquileo (C_1-C_{18}) lineal o ramificado, que puede estar opcionalmente sustituido con un grupo seleccionado de halógeno, hidroxilo, alcoxi (C_1-C_6) lineal o ramificado y amino;

○ R_d representa un grupo seleccionado de grupo alquilo (C_1-C_{18}) lineal o ramificado, $-(R_e)-Y$ y grupo arilo que está opcionalmente sustituido con de 1 a 4 grupos seleccionados de halógeno, $-R_a$,

-OH, -OR_a, -SH, -SR_a, -NH₂, -NR_aR_{a1}, -NR_bR_c, -CO-R_a, -CO₂R_{a1} en donde R_a, R_{a1}, R_b, R_c, R_d, R_e y Y son como se definen anteriormente en esta memoria;

■ R₃ representa un grupo seleccionado de halógeno, -R_a, grupo perfluoroalquilo (C₁₋₁₈) lineal o ramificado, -OH, -OR_a, -SH, -SR_a, -NH₂ y -NR_aR_{a1}, donde R_a y R_{a1} son como se definen anteriormente en esta memoria;

5 ■ R₆ representa un grupo seleccionado de:

○ -R_a que puede estar opcionalmente sustituido con un grupo seleccionado de halógeno, -OH, -OR_a, -SH, -SR_a, -NH₂, -NR_aR_{a1}, -CO-R_a y -CO₂R_{a1}, en donde R_a y R_{a1} son como se definen anteriormente en esta memoria;

○ grupo perfluoroalquilo (C₁₋₁₈) lineal o ramificado;

10 ○ cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo, que puede estar opcionalmente sustituido con de 1 a 4 grupos seleccionados de halógeno, -OH, -OR_a, -SH, -SR_a, -NH₂, -NR_aR_{a1}, -CO-R_a, -O-C(O)-R_a y -CO₂R_{a1},

■ R₅ representa un grupo seleccionado de:

15 ○ halógeno, -R_a, grupo perfluoroalquilo (C₁₋₁₈) lineal o ramificado, -OH, -OR_a, -SH, -SR_a, -NH₂, -NR_aR_{a1}, -CO-R_a, -O-C(O)-R_a y -CO₂R_{a1} en donde R_a y R_{a1} son como se definen anteriormente en esta memoria,

○ o cuando q es igual a 2 y entonces dos sustituyentes R₅ están localizados en dos átomos de carbono adyacentes seleccionados de C-7, C-8, C-9 y C-10 del grupo nafto[2,1-b]pirano, pueden representar además juntos un grupo -O-(CH₂)_{q1}-O- en donde q₁ representa un número entero comprendido entre 1 y 3 inclusive.

20 ■ Z representa un grupo seleccionado de CO, CS, SO, SO₂, CO₂, C(O)S, CS₂, C(O)NH, C(O)NR_a, C(S)NH, C(S)NR_a y C=NR_a en donde R_a es como se define anteriormente en esta memoria.

Se sobreentiende que en la presente invención:

■ cicloalquilo se refiere a un carbociclo de 3 a 12 miembros que puede ser mono- o bicíclico;

25 ■ heterocicloalquilo se refiere a un cicloalquilo como se define anteriormente en esta memoria que comprende de 1 a 2 heteroátomos seleccionados de oxígeno, nitrógeno y azufre;

■ arilo se refiere a un grupo fenilo o un grupo naftilo;

■ heteroarilo se refiere a un mono- o biciclo de 3 a 10 miembros, que comprende de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de oxígeno, nitrógeno y azufre;

30 ■ halógeno se refiere a un átomo seleccionado de bromo, cloro, yodo y flúor.

Los naftopiranos preferidos de acuerdo con la presente invención son compuestos de fórmula (I), en donde:

■ n₁ es igual a 0 o 1 y R₁ representa un grupo seleccionado de halógeno, -OH y -OR_a localizado en la posición *para* u *orto* del grupo fenilo, en donde R_a es como se define anteriormente en esta memoria;

35 ■ n₂ es igual a 1 y R₂ representa un grupo seleccionado de halógeno, -OH, -OR_a y -NR_bR_c localizado en la posición *para* del grupo fenilo, en donde R_a, R_b y R_c son como se definen anteriormente en esta memoria;

■ m es igual a cero;

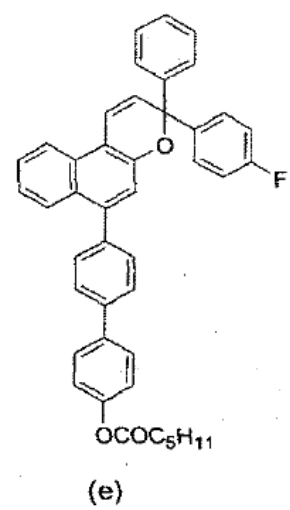
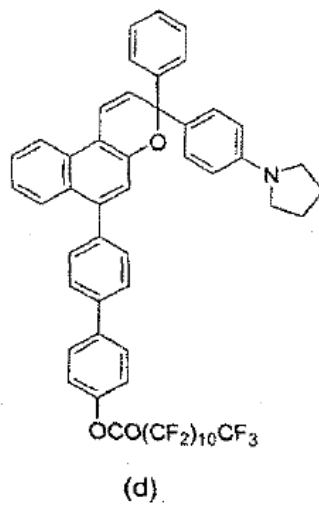
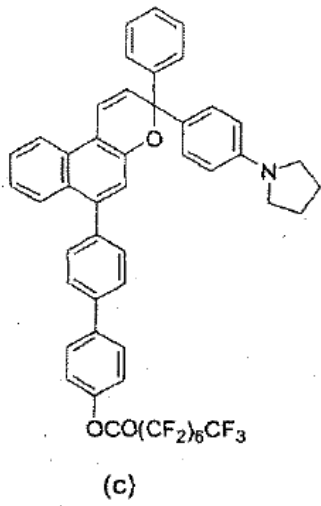
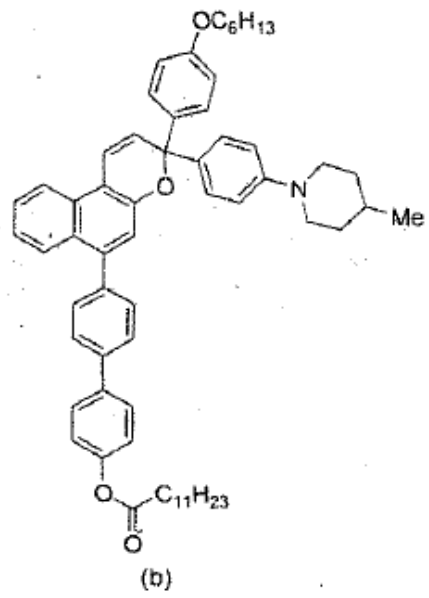
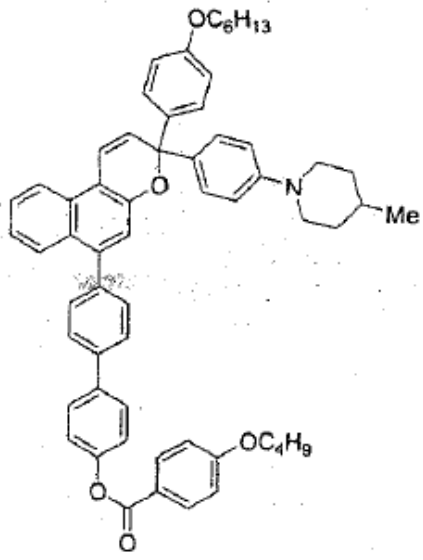
■ p es igual a cero;

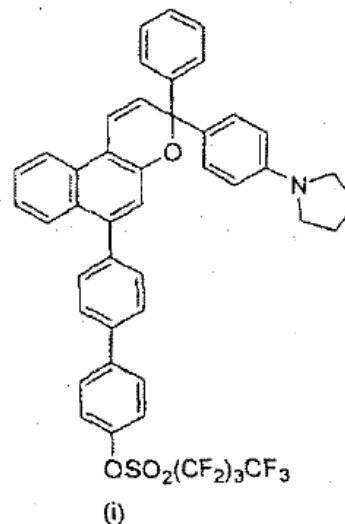
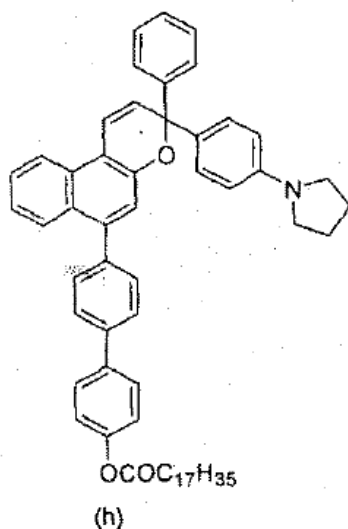
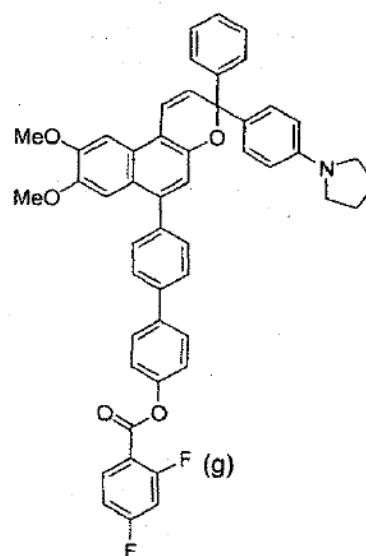
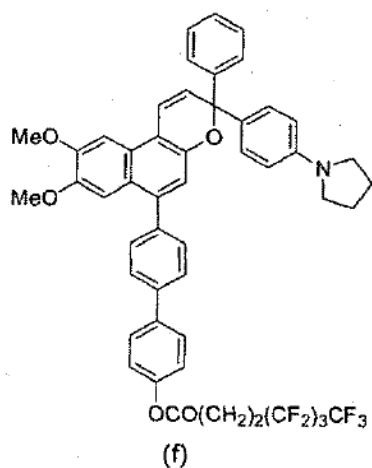
■ q es un número entero comprendido entre 0 y 2 inclusive, y R₅ representa un grupo seleccionado entre -OH y -OR_a localizado en el C-8 y/o C-9 del grupo nafto[2,1-b]pirano;

40 ■ R₆ representa un grupo seleccionado de -R_a, un grupo perfluoroalquilo lineal o ramificado (C₁₋₁₈), arilo, heteroarilo, que puede estar sustituido con de 1 a 4 grupos seleccionados de halógeno y -OR_a donde R_a es como se define anteriormente en esta memoria; y

■ Z representa un grupo seleccionado de CO y SO₂.

45 Los ejemplos de los compuestos más preferidos de fórmula (I) son los compuestos representados por las siguientes fórmulas (a)-(i):





Descripción detallada de la invención

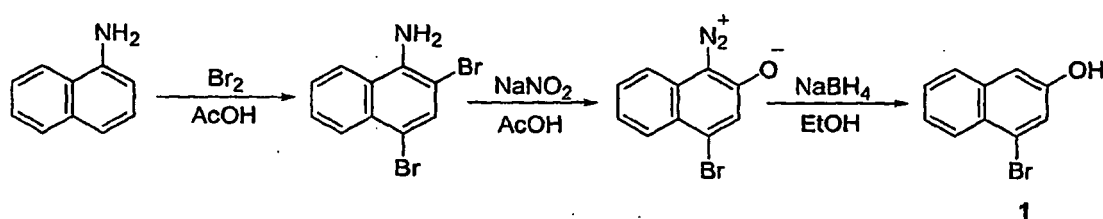
5 Los compuestos representados por la fórmula (I) se pueden preparar de acuerdo con las descripciones y los esquemas siguientes:

10 Los naftoles requeridos se prepararon como se muestra en los Esquemas 1-4. Así, el 4-bromo-2-naftol **1** se preparó por bromación, diazotación y reducción secuencial de 1-naftilamina de acuerdo con el procedimiento publicado (M. S. Newman, V. Sankaran y D. Olson, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 3237), como se muestra en el Esquema 1. El 1,3-Dihidroxi-naftaleno está disponible fácilmente de acuerdo con el procedimiento de Meyer y Bloch; (Org. Synth. Coll. Vol. 3, p. 637), y se metiló selectivamente para dar 3-metoxi-1-naftol con alto rendimiento (K. H. Bell y L. F. McCaffrey, Aust. J. Chem., 1993, 46, 731). La sulfonación subsiguiente con anhídrido trifluorometanosulfónico proporcionó (S. C. Benson, J. Y. L. Lam, S. M. Menchen, Patente U.S. 5.936.087.) el triflato **2** con rendimiento de 74% (Esquema 2). El Acoplamiento Suzuki-Miyaura (A. Suzuki, J. Organomet. Chem., 1999, 576, 147; N. Miyaura, Top. Curr. Chem., 2002, 219, 11.) de **2** con ácido 4'-metoxibifenil-4-borónico (V. Percec, P. Chu y M. Kawasumi, Macromolecules, 1994, 27, 4441) proporcionó **3** después del tratamiento con un exceso de tribromuro de boro (Esquema 3). La preparación del naftol **4** implicó una condensación inicial de tipo Claisen de (3,4-dimetoxifenil)acetato de metilo y 4'-bromoacetofenona mediada por hidruro de sodio (Esquema 4). Las reacciones de acilación de este tipo de compuesto CH activo han sido revisadas (C. R. Hauser, F. W. Swamer y J. T. Adams, Org. React., 1954, 8, 126; B. R. Davies y P. J. Garratt, Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon, Oxford, 1991, vol. 2, p. 795). La ciclodeshidratación de la 1,3-dicetona intermedia a **4** se realizó en condiciones ácidas (A. V. Kel'in y Y. Yu. Kozyrkov Synthesis, 1998, 729, J. Lin y B. Van Gemert, PCT WO 99/31082). La preparación de 1,1-diarilprop-2-in-1-oles **5** a partir de trimetilsililacetiluro de litio y una benzofenona de acuerdo con el Esquema 5 ha sido documentada (v.g. C. D. Gab-

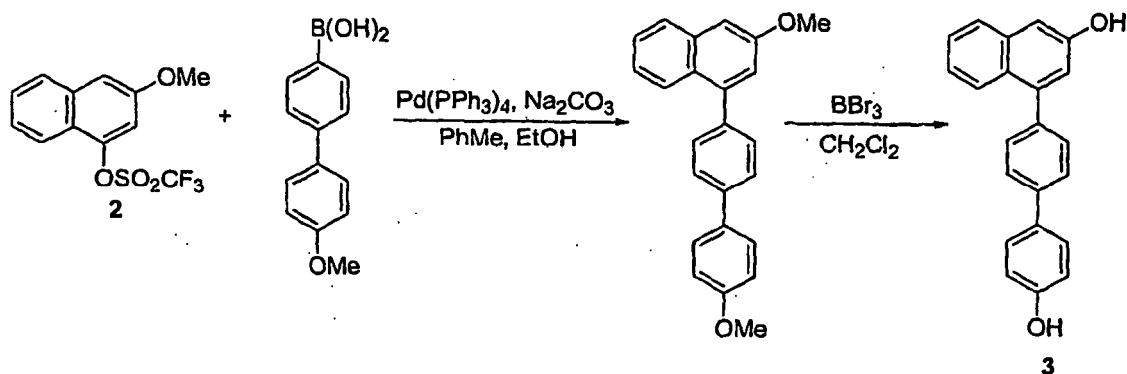
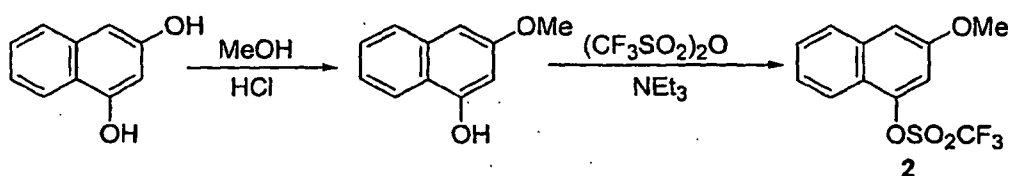
15

20

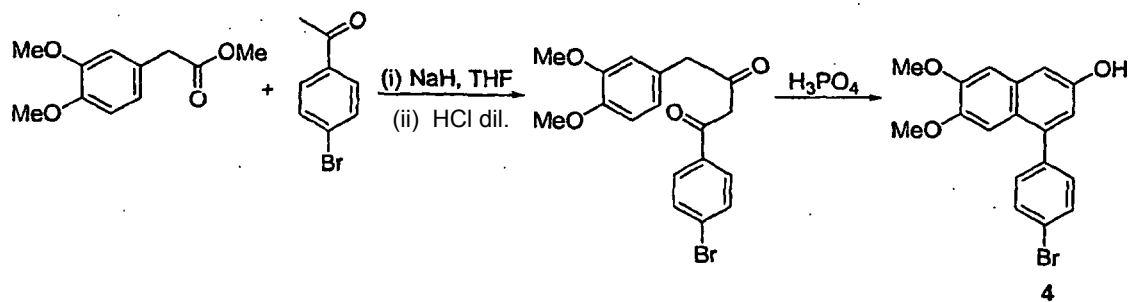
but, J. D. Hepworth, B. M. Heron, S. M. Partington and D. A. Thomas, *Dyes Pigm.*, 2001, 49, 65). La preparación de los nafto[2,1-b]piranos sustituidos en posición 6 se realiza por la condensación catalizada por ácido del 2-naftol **1**, **3** ó **4** apropiado y los derivados alquinol **5** como se muestra en el Esquema 6. Esta ruta para naftopiranos ha sido revisada (B. Van Gemert, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Volumen 1: Main Photochromic Families, Ed. J. C. Crano y R. Guglielmetti, Plenum Press, Nueva York, 1998, p.111; J. D. Hepworth y B. M. Heron, *Functional Dyes*, Ed. S.-H. Kim, Elsevier, Amsterdam, 2006, p. 85). Los bromonaftopiranos **6** y **8** son sustratos para modificación ulterior por acoplamiento de Suzuki-Miyaura con el ácido 4'-(trialquil)sililoxi-4-bifenilborónico apropiado (veáse, por ejemplo, J.-H. Ryu, J. Bae and M. Lee, *Macromolecules*, 2005, 38, 2050) y el ácido 4-(trialquil)sililoxifenilborónico sustituido (véanse, por ejemplo, D. J. Aitken, S. Faure y S. S. Roche, *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44, 8827 y M. E. Hart *et al.*, *J. Med. Chem.*, 2006, 49, 1101) para dar, después de eliminar la función sililo, los 6-(4'-hidroxi-4-bifenil)nafto[2,1-b]piranos que se pueden acilar con, por ejemplo, un haluro de ácido en piridina para proporcionar los 6-(4'-aciloxi-4-bifenil)nafto[2,1-b]piranos de estructura general (I). Como alternativa, el naftopirano **7** se puede acilar de forma similar como se ilustra en los ejemplos (a) y (b). Estas tres secuencias generales se muestran en el Esquema 7. Más específicamente, el acoplamiento de Suzuki-Miyaura del ácido 4-(trisisopropilsililo)fenilborónico con el derivado bromonaftopirano **8**, con la posterior eliminación mediada por fluoruro de la función trisisopropilsililo, se ilustra en el Esquema 8.



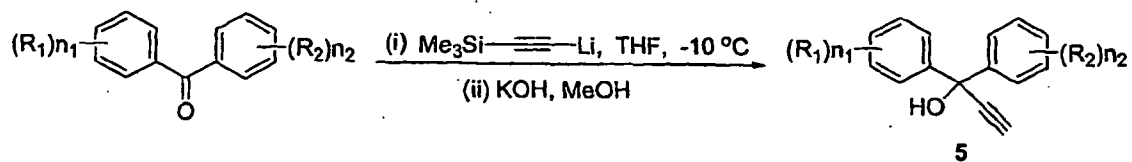
20



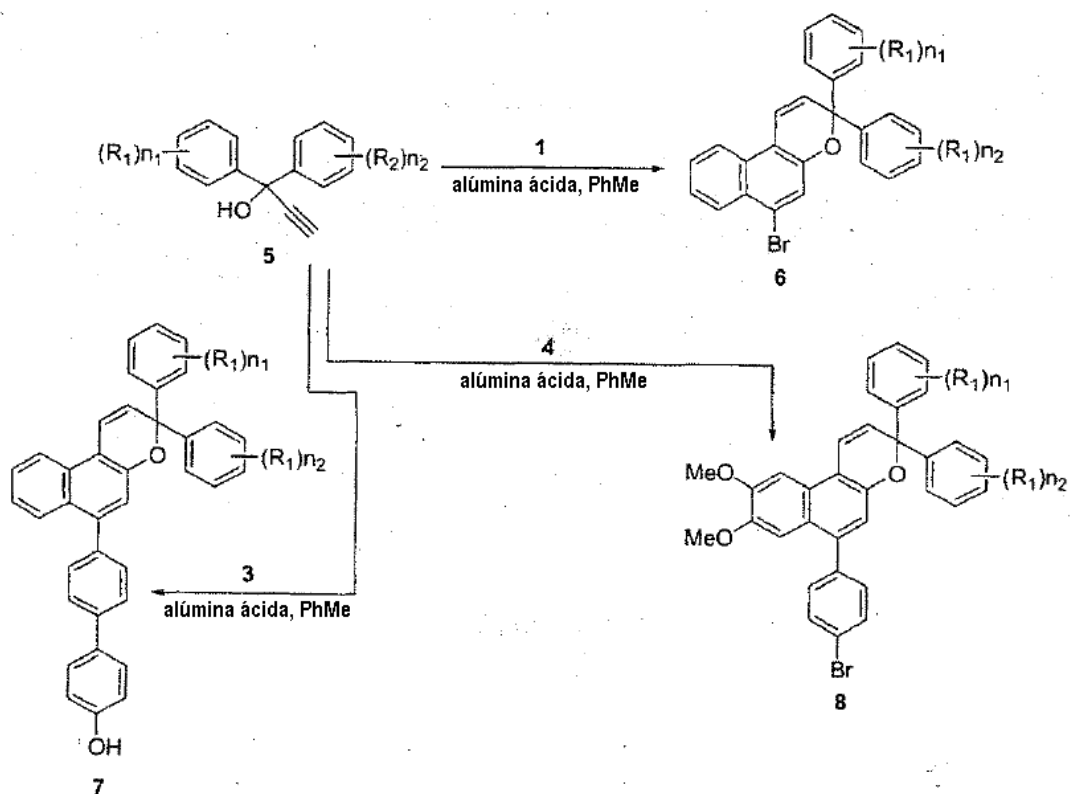
25



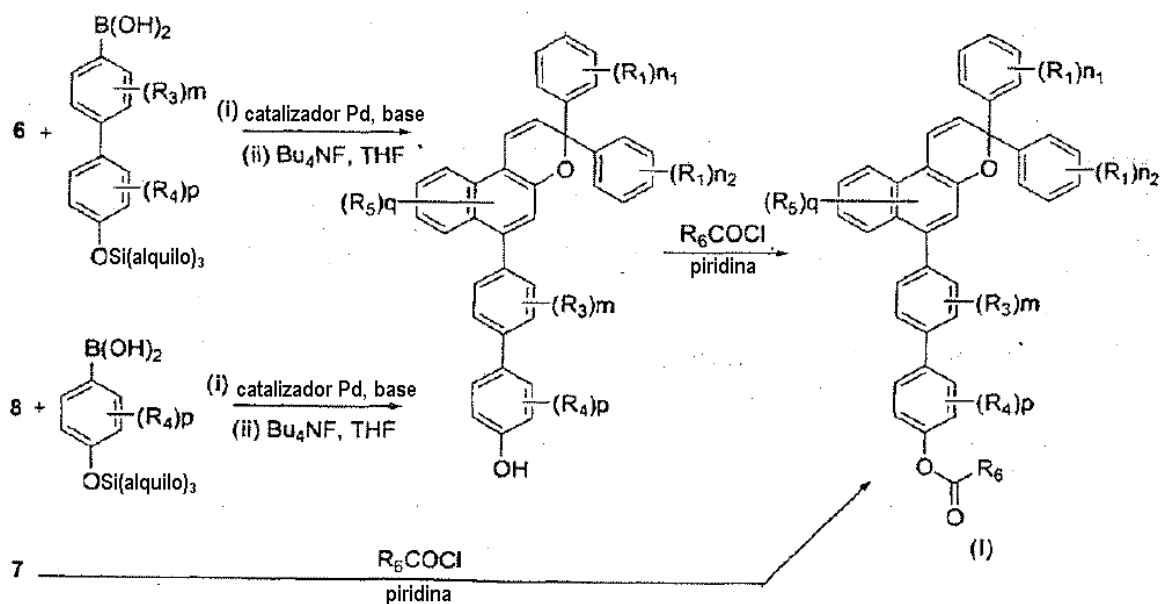
Esquema 4



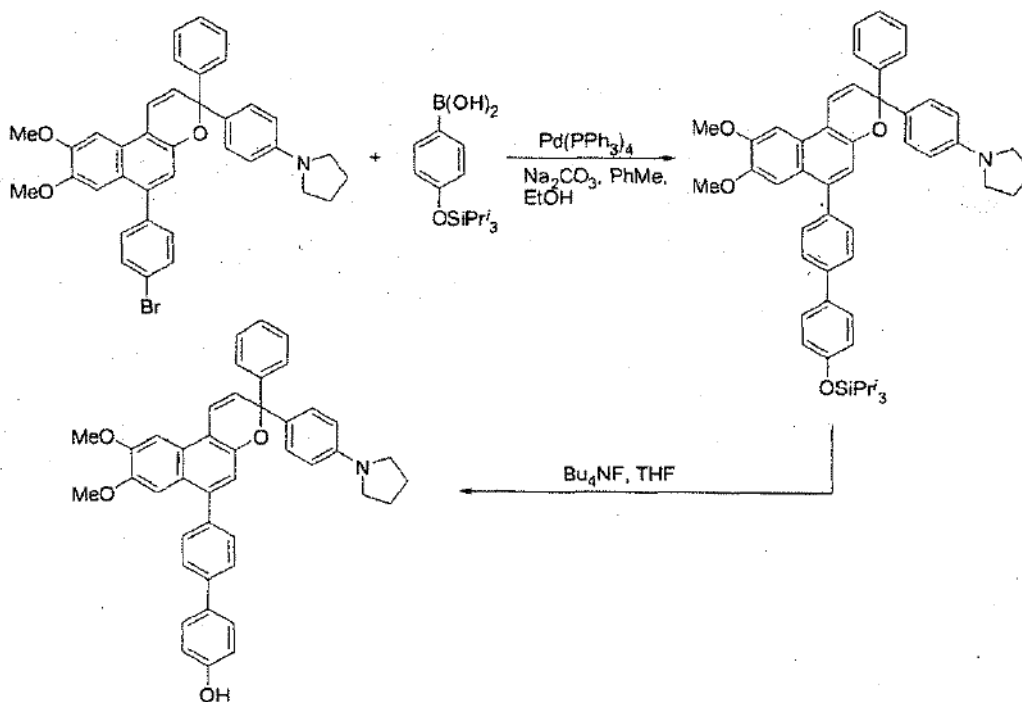
Esquema 5



Esquema 6



Esquema 7



Esquema 8

- 5 Los compuestos fotocromicos de la invención se pueden utilizar solos, en combinación con otro naftopirano sustituido con bifenil-éster de la invención y/o en combinación con uno o más materiales fotocromicos orgánicos complementarios apropiados, es decir, un compuesto orgánico con al menos un máximo de absorción activado dentro del rango de entre aproximadamente 400 y 700 nanómetros. Los tintes o pigmentos compatibles también se pueden mezclar con los tintes fotocromicos de la presente invención para conseguir, por ejemplo, un resultado más estético,
- 10 un color más neutral o para absorber una longitud de onda particular de luz incidente, o para proporcionar una tonalidad deseada.

La presente proporciona también un artículo óptico que comprende uno o más compuestos de naftopirano (I) de la presente invención. Los compuestos de naftopirano (I) de la presente invención pueden utilizarse en toda clase de dispositivos y elementos ópticos, tales como elementos y dispositivos oftálmicos, elementos y dispositivos de pre-

sentación, ventanas o espejos. Ejemplos no limitantes de elementos oftálmicos incluyen lentes correctoras y no correctoras, con inclusión de lentes de visión simple o multi-visión, que pueden estar segmentadas o no segmentadas, así como otros elementos utilizados para corregir, proteger, o mejorar la visión, que incluyen, sin limitación, lentes de contacto, lentes intra-oculares, lentes de aumento y lentes o visores protectoras(es). Ejemplos no limitantes de elementos y dispositivos de presentación incluyen pantallas y monitores. Ejemplos no limitantes de ventanas incluyen transparencias de automóviles y aeronaves, filtros, obturadores, y llaves ópticas.

El artículo óptico de la presente invención es preferiblemente una lente, y más preferiblemente una lente oftálmica.

Cuando se utilizan en artículos ópticos, los compuestos de naftopirano pueden incorporarse, por ejemplo, en toda la masa de un material polímero del artículo óptico. Un material hospedador polímero de este tipo es generalmente un material sólido transparente u ópticamente claro. Materiales hospedadores polímeros preferidos son por ejemplo polímeros de monómeros de poli(ol (alil-carbonato), poliacrilatos, poli(dimetacrilato de trietilenglicol), poliperfluoroacrilatos, acetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, acetato-butarato de celulosa, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poliuretanos, policarbonatos, poli(tereftalato de etileno), poliestireno, polifluoroestireno, poli(dietilenglicol-bis(alquil-carbonato)) y mixturas de los mismos.

Las sustancias fotocromáticas de la presente invención pueden incorporarse en el material hospedador polímero por diversos métodos descritos en la técnica. Tales métodos incluyen disolver o dispersar la sustancia fotocromática en el material hospedador por adición de la misma al material hospedador monómero antes de la polimerización, o por imbibición de la sustancia fotocromática en el material hospedador por inmersión del material hospedador en una solución caliente de la sustancia fotocromática.

En otra realización preferida de la presente invención, los tintes fotocromáticos no se incorporan en toda la masa de un material hospedador polímero orgánico, sino que se incorporan en un recubrimiento superficial o un film aplicado sobre un sustrato óptico. El sustrato es preferiblemente un material transparente u ópticamente claro, tal como vidrio o polímeros orgánicos utilizados comúnmente en aplicaciones ópticas.

La presente invención abarca también por supuesto artículos ópticos que tienen al menos un compuesto de naftopirano de fórmula (I) incorporado en toda la masa del artículo, o en el recubrimiento del artículo, o en el film aplicado sobre el artículo.

En otra realización todavía más preferida de la presente invención, el recubrimiento o film que incorpora los compuestos fotocromáticos de naftopirano de la presente invención es un film o recubrimiento anisótropo, es decir comprende una capa o medio que es capaz de funcionar como una capa de alineación para las moléculas de tinte. Una capa de alineación de este tipo puede ser por ejemplo un polímero orgánico, tal como poli(alcohol vinílico) (PVA). Un método común de alineación de las moléculas de un tinte dicroico implica calentar una hoja o capa de PVA para reblandecer el PVA y estirar luego la hoja a fin de orientar las cadenas de polímero. El tinte dicroico se impregna luego en la hoja estirada y las moléculas de tinte adquieren la orientación de las cadenas de polímero. Alternativamente, el tinte dicroico puede impregnarse primeramente en la hoja de PVA, y después de ello la hoja puede calentarse y estirarse como se ha descrito arriba para orientar las cadenas de polímero de PVA y los tintes asociados. De esta manera, las moléculas del tinte dicroico pueden posicionarse o disponerse convenientemente dentro de las cadenas orientadas del polímero de la hoja de PVA y puede conseguirse una polarización lineal neta.

En una realización aún más preferida de la presente invención, los nuevos compuestos de naftopirano no se incorporan en un material hospedador sólido, isótropo o anisótropo, sino en un medio hospedador fluido, mesomorfo o gel. La disolución o dispersión de los compuestos de naftopirano de la presente invención en un medio hospedador fluido, mesomorfo o gel de este tipo aumenta la tasa de coloración y aún más drásticamente la tasa de descoloramiento. El tiempo de recuperación, es decir el tiempo que precisa el material para volver de una condición absorbente a una condición clara, puede reducirse de este modo a menos de 5 minutos.

El medio hospedador fluido o mesomorfo que incorpora al menos un compuesto de naftopirano se selecciona preferiblemente del grupo constituido por disolventes orgánicos, cristales líquidos, y mixturas de los mismos.

Los compuestos de naftopirano de la presente invención están disueltos preferiblemente en el medio hospedador.

Los disolventes orgánicos pueden seleccionarse por ejemplo del grupo constituido por benceno, tolueno, metil-etil-cetona, acetona, etanol, alcohol tetrahidrofurfurílico, N-metil-pirrolidona, éter 2-metoxietílico, xileno, ciclohexano, 3-metilciclohexanona, acetato de etilo, fenilacetato de etilo, metoxifenilacetato de etilo, carbonato de propileno, difenil-metano, difenilpropano, tetrahidrofurano, metanol, propionato de metilo, etilenglicol y mixturas de los mismos.

El medio de cristal líquido que puede utilizarse en la presente invención incluye, sin carácter limitante, materiales tales como medios nemáticos o nemáticos quirales. Alternativamente, puede utilizarse como material hospedador un medio de cristal líquido polímero. Estos medios de cristal líquido y cristal líquido polímero se utilizan generalmente en combinación con un disolvente orgánico, por ejemplo uno de los disolventes orgánicos arriba mencionados.

La mezcla de un medio hospedador fluido, mesomorfo o gel y al menos uno de los compuestos de naftopirano de la presente invención se incorpora preferiblemente en un dispositivo que contiene un mecanismo para mantener la mezcla en un ambiente mecánicamente estable.

5 Un dispositivo preferido para mantener la mezcla en un ambiente mecánicamente estable es el descrito en los documentos WO 2006/013250 y FR 2.879.757.

10 El artículo óptico preferido de la presente invención, descrito en WO 2006/013250, comprende un componente óptico provisto de al menos un dispositivo de celdas transparentes yuxtapuesto en una dirección paralela a la superficie del mismo, estando cada celda herméticamente cerrada y conteniendo dicho medio hospedador fluido, mesomorfo o gel y dicho al menos un compuesto de naftopirano de la presente invención. La disposición de celdas transparentes forma una capa cuya altura, perpendicular a la superficie del componente, es menor que 100 μm , estando preferiblemente comprendida entre 1 μm y 50 μm .

La disposición de celdas transparentes puede formarse directamente sobre un sustrato transparente rígido de dicho componente óptico, o alternativamente puede aplicarse un film transparente que incorpora la disposición de celdas transparentes sobre un sustrato transparente rígido del componente óptico.

15 La disposición de las celdas ocupa preferiblemente una fracción importante de la superficie total del componente óptico. La ratio de la superficie total ocupada por las celdas a la superficie total del componente óptico es preferiblemente al menos 90%, estando comprendida más preferiblemente entre 90 y 99,5%, y muy preferiblemente entre 96% y 98,5%.

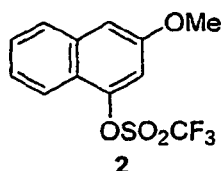
20 La disposición de las celdas puede estar compuesta por ejemplo de celdas hexagonales o rectangulares, cuyas dimensiones pueden describirse por

- (a) su dimensión paralela a la superficie del componente óptico, que es preferiblemente de al menos 1 μm , comprendida más preferiblemente entre 5 μm y 100 μm ;
- (b) la altura de las celdas perpendicular a la superficie del componente, que es preferiblemente menor que 100 μm , y está comprendida más preferiblemente entre 1 μm y 50 μm ; y
- 25 (c) el espesor de las particiones que separan las celdas cerradas herméticamente una respecto a otra, que está preferiblemente comprendido entre 0,10 y 5,00 μm .

EJEMPLOS

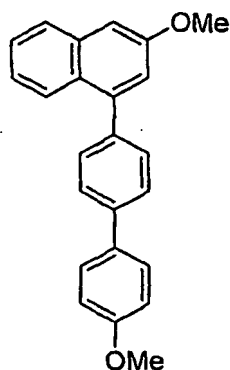
Síntesis de los compuestos intermedios utilizados en la síntesis de los compuestos de los ejemplos:

Trifluorometanosulfonato de 3-metoxinaftalen-1-ilo



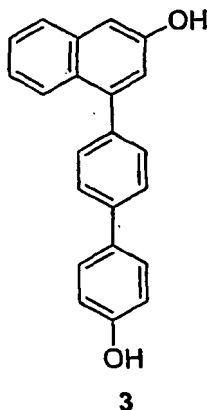
35 Se añadió gota a gota anhídrido trifluorometanosulfónico (9,35 g, 32,8 mmoles) a una solución de 3-metoxi-1-naftol (5,77 g, 32,8 mmoles) y Et_3N (10 ml) en diclorometano (100 ml) a 0°C con agitación. Después de 1 hora, la solución resultante se lavó con HCl (50 ml, 1M) y Na_2CO_3 saturado (50 ml), se secó (MgSO_4) y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se cromatógrafió sobre sílice utilizando EtOAc (7% en hexanos) para dar el *compuesto del título* (7,45 g, 74%) como un aceite incoloro.

3-Metoxi-1-(4'-metoxi-4-bifenil)naftaleno



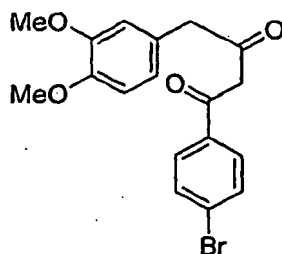
- 5 Una mezcla de trifluorometanosulfonato de 3-metoxinaftalen-1-ilo (0,5 g, 1,7 mmoles), ácido (4'-metoxi-4-bifenil)borónico (0,58 g, 2,5 mmoles), Na_2CO_3 (0,27 g, 2,5 mmoles) y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (40 mg, 2% molar) en PhMe (20 ml) y EtOH (20 ml) bajo N_2 se calentó a reflujo. Después de 2 h, la mezcla se enfrió, se vertió en agua (100 ml), se extrajo con diclorometano (3 x 50 ml), se secó (MgSO_4) y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se disolvió en diclorometano, se filtró a través de un taco corto de sílice y se eliminó el disolvente a presión reducida para dar el *compuesto del título* (0,44 g, 76%) como un polvo incoloro.

4-(4'-Hidroxi-4-bifenil)-2-naftol



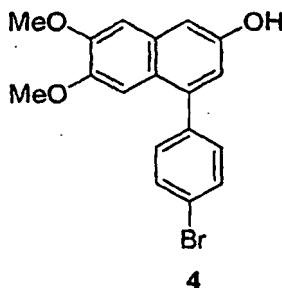
- 10 Se añadió gota a gota tribromuro de boro (1,00 g, 3,9 mmoles) a una solución de 3-metoxi-1-(4'-metoxi-4-bifenil)naftaleno (0,44 g, 1,3 mmoles) en diclorometano (50 ml) a 0°C bajo N_2 . La solución se calentó a la temperatura ambiente y se continuó agitando durante una noche, se vertió en agua (200 ml), se extrajo con Et_2O (3 x 50 ml), se secó (MgSO_4) y se eliminó el disolvente a presión reducida para dar el *compuesto del título* (0,40 g, 100%) como un polvo pardo.

1-(4-Bromofenil)-4-(3,4-dimetoxifenil)butano-1,3-diona



- 20 Se añadió poco a poco hidruro de sodio (dispersión al 60%, 3,80 g, 95,1 mmoles) a 2-(3,4-dimetoxifenil)acetato de metilo (10 g, 47,6 mmoles) en Et_2O (100 ml) a 0°C. Se añadió gota a gota una solución de 4'-bromoacetofenona (9,48 g, 47,6 mmoles) en Et_2O (50 ml) durante 1 hora. La mezcla se calentó a reflujo durante 16 horas, se enfrió, se vertió en hielo/HCl (2 M), se extrajo con Et_2O (3 x 100 ml), se secó (MgSO_4) y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se cristalizó en MeOH para dar el *compuesto del título* (9 g, 50%) como un polvo canela.

4-(4-Bromofenil)-6,7-dimetoxi-2-naftol



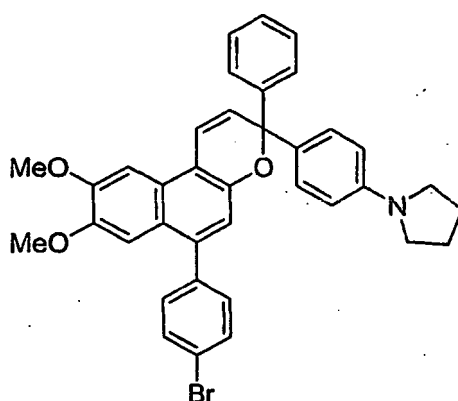
Se calentó 1-(4-bromofenil)-4-(3,4-dimetiloxifenil)butano-1,3-diona (3 g, 8 mmoles) en ácido fosfórico al 85%, a 70°C durante 20 horas. La solución resultante se enfrió, se vertió en agua (150 ml) y se filtró. El residuo se disolvió en

diclorometano (50 ml), se lavó con agua (50 ml), se secó (MgSO_4), y se eliminó el disolvente a presión reducida para dar el *compuesto del título* (2,56 g, 90%) como un polvo pardo.

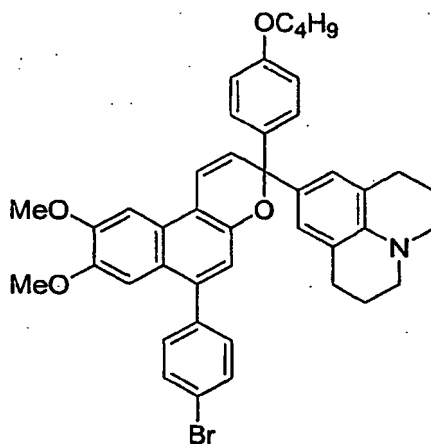
Procedimiento general para la síntesis de 6-bromofenil-8,9-dimetoxinafto[2,1-b]piranos

- 5 Una mezcla de 4-(4-bromofenil)-6,7-dimetoxi-2-naftol (9,7 mmoles), 1,1-diarilprop-2-in-1-ol (9,7 mmoles) y alúmina ácida (3 g) en tolueno (100 ml) se calentó a reflujo. Después de 2 horas, la solución se filtró en caliente y el residuo se lavó con PhMe (50 ml). Se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo se cromatografió sobre sílice. Se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo se lavó con MeOH para dar el *compuesto del título* que se purificó por cromatografía flash en gel de sílice. Los compuestos siguientes se prepararon de esta manera:

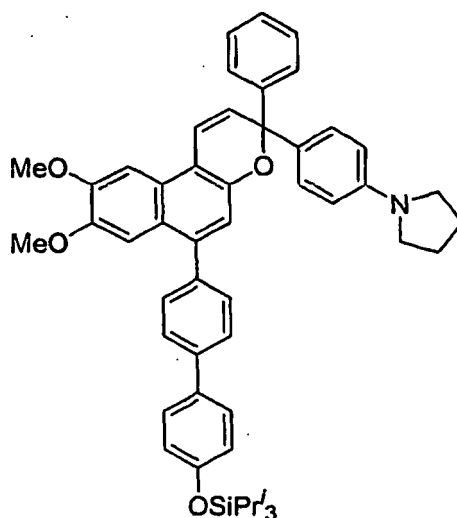
- 10 **6-(4-Bromofenil)-8,9-dimetoxi-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano** diclorometano como eluyente, 64% como un polvo violeta



- 6-(4-Bromofenil)-8,9-dimetoxi-3-(4-butoxifenil)-3-(9-julolidinil)-3H-nafto[2,1-b]pirano** diclorometano como eluyente, 51% como un polvo verde

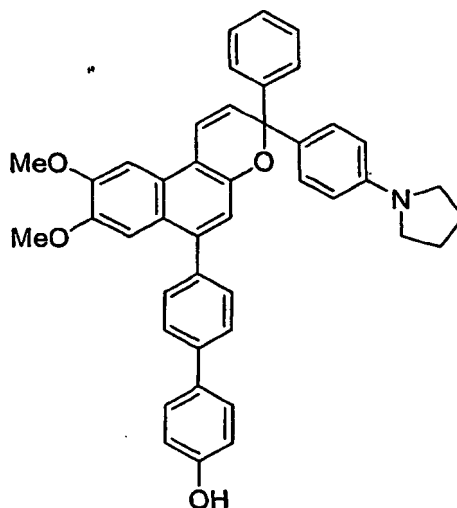


- 15 **8,9-Dimetoxi-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-6-[(4'-(triisopropilsililoxi)-4-bifenil)]-3H-nafto[2,1-b]pirano**



5 Una mezcla de 6-(4-bromofenil)-8,9-dimetoxi-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano (2.4 mmol) y un ácido 4-(triisopropilsililo)fenilborónico (3.6 mmol) en 1,2-dimetoxietano (50 ml) se desgasificó por purga con N_2 . Se añadió tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (5% molar) seguido por Na_2CO_3 (7.2 mmol) en agua desgasificada (50 ml). La mezcla se calentó a $100^\circ C$ durante 16 h, se enfrió, se vertió en agua, se extrajo con diclorometano (5 x 50 ml), se secó ($MgSO_4$) y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se cromatografió sobre sílice utilizando diclorometano como eluyente. Se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo se cristalizó en acetona-metanol por evaporación lenta para dar el *compuesto del título* (70%) como un polvo incoloro.

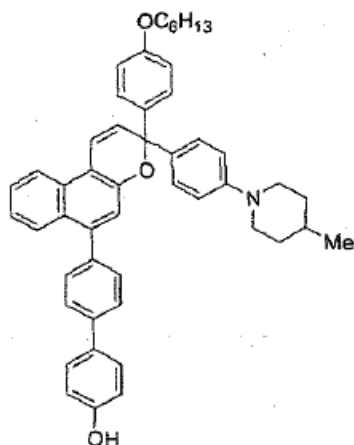
8,9-Dimetoxi-6-[(4'-(hidroxi-4-bifenil)]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano



10

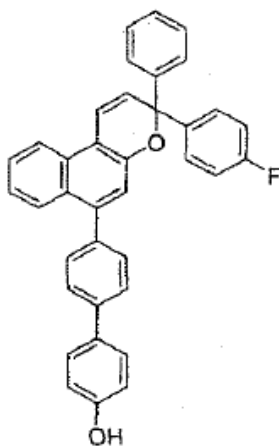
15 Se añadió una solución de fluoruro de tetrabutilamonio (1M en THF) (1,26 mmoles) a una solución de 8,9-dimetoxi-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-6-[(4'-triisopropilsililo)-4-bifenil]-3H-nafto[2,1-b]pirano (1,26 mmoles) en THF (30 ml) con agitación. Después de 5 min, se añadió HCl (3 ml, 1M) y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se cromatografió sobre sílice utilizando diclorometano (70% en hexanos) como eluyente. Se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo se cristalizó en acetona/MeOH para dar el *compuesto del título* (57%) como un polvo crema, p.f. $154-155^\circ C$.

3-[4-(Hexiloxi)fenil]-3-[(4-metilpiperidino)fenil]-6-(4'-hidroxi-4-bifenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano



- 5 Una mezcla de 4-(4'-hidroxi-4-bifenil)-2-naftol (1.60 g, 5.1 mmol), 1-[4-(hexiloxi)fenil]-1-[4-(4-metilpiperidin-1-il)fenil]prop-2-in-1-ol (2.08 g, 5.1 mmol) y alúmina (3 g) en tolueno (250 ml) se calentó a reflujo. Después de 2 h, la solución se filtró en caliente, el disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se cromatografió sobre sílice utilizando EtOAc (10 – 20% en hexanos) como eluyente. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se cristalizó en AcMe/MeOH para obtener el *compuesto del título* (1.94 g, 54%) como un polvo azul.

3-(4-Fluorofenil)-6-(4'-hidroxibifen-4-il)-3-fenil-3H-nafto[2,1-b]pirano

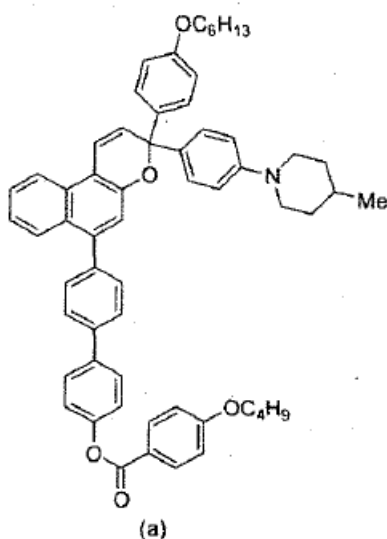


- 10 Una solución de 4-(4'-hidroxi-4-bifenil)-2-naftol (16.14 g, 52 mmol), 1-(4-fluorofenil)-1-fenilprop-2-in-1-ol (11.7 g, 52 mmol) y ácido tolueno-4-sulfónico (0.05 g) en tolueno (200 ml) se calentó a reflujo. Después de 2 h, la mezcla se vertió en solución saturada de bicarbonato de sodio (400 ml), se extrajo con diclorometano (DCM) (4 x 100 ml), se secó (MgSO₄) y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se cromatografió sobre sílice utilizando EtOAc (10-30% en hexanos) para proporcionar **3-(4-fluorofenil)-6-(4'-hidroxibifen-4-il)-3-fenil-3H-nafto[2,1-b]pirano**, el cual se recogió, el disolvente se eliminó a presión reducida, el residuo se filtró a través de un taco corto de sílice utilizando DCM como eluyente y el disolvente se eliminó a presión reducida para dar el *compuesto del título* (19.37 g, 72%) como un sólido naranja que se utilizó sin purificación ulterior.

6'-[4'-(Hidroxi)bifenil-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano

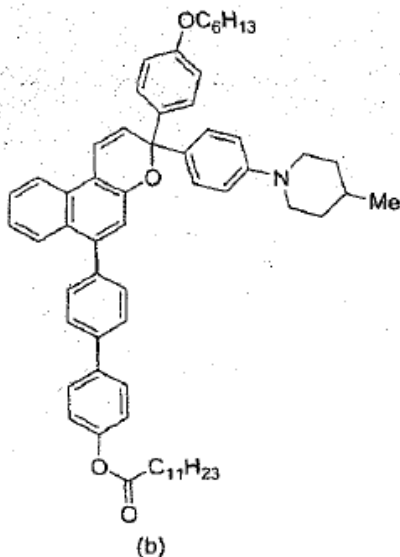
Este compuesto se obtiene a partir de 4-(4'-hidroxi-4-bifenil)-2-naftol y 1-(4-pirrolidinofenil)-1-fenilprop-2-in-1-ol de acuerdo con el procedimiento para la síntesis de 3-(4-fluorofenil)-6-(4'-hidroxibifen-4-il)-3-fenil-3H-nafto[2,1-b]pirano.

- 20 Ejemplo (a) **6-[4'-(4-Butoxibenzoiloxi)-4-bifenil]-3-[4-(hexiloxi)fenil]-3-[4-(4-metilpiperidino)fenil]-3H-nafto[2,1-b]pirano**



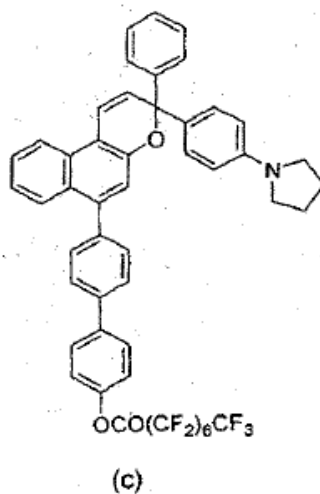
5 Se añadió gota a gota cloruro de 4-butoxibenzoílo (0.18 g, 0.06 mmol) a una solución de 3-[4-(hexiloxi)fenil]-3-[4-(4-metilpiperidino)fenil]-6-(4'-hidroxi-4-bifenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano (0.6 g, 0.86 mmol) en diclorometano (50 ml) que contenía piridina (0.2 ml) a temperatura ambiente. Después de agitar durante 2 h, la solución se vertió en HCl (2 M, 40 ml), se extrajo con diclorometano (3 x 30 ml), se secó (MgSO₄), el disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se cromatógrafió sobre sílice utilizando EtOAc (20% en hexanos) como eluyente. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se cristalizó en AcMe/EtOH para dar el *compuesto del título* (0.10 g, 13%) como placas incoloras, pf. 92-94°C.

10 Ejemplo (b) 6-[4'-(4-Dodecanoiloxi)-4-bifenil]-3-[4-(hexiloxi)fenil]-3-[4-(4-metilpiperidino)fenil]-3H-nafto[2,1-b]pirano



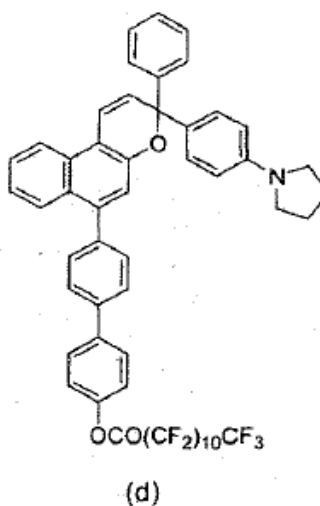
15 Se añadió gota a gota cloruro de dodecanoílo a una solución de 3-[4-(hexiloxi)fenil]-3-[4-(4-metilpiperidino)fenil]-6-(4'-hidroxi-4-bifenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano (0.5 g, 0.7 mmol) en DCM (30 ml) y piridina (1 ml) a temperatura ambiente. La solución resultante se agitó durante 1 h, se vertió en HCl (2 M, 100 ml), se extrajo con diclorometano (3 x 30 ml), se lavó con NaOH (2 M, 100 ml), se secó (MgSO₄) y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se cromatógrafió sobre sílice utilizando EtOAc (gradiente de 20-100% en hexanos) y el disolvente se eliminó a presión reducida para dar el *compuesto del título* (0.30 g, 48%) como un aceite viscoso.

Ejemplo (c) 6-[4'-(Perfluorooctanoiloxi)bifen-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano



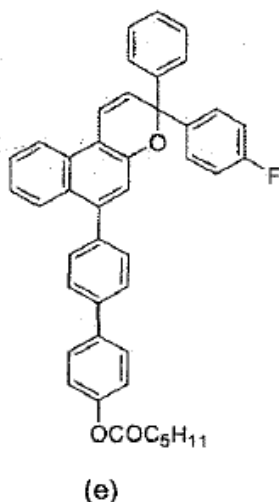
- 5 Se añadió cloruro de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluorooctanoílo (0.30 g, 0.7 mmol) a una solución de 6-[4'-(hidroxi)bifen-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano (0.40 g, 0.7 mmol) en DCM (30 ml) que contenía piridina (2 ml) bajo N₂ a 0°C con agitación. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 h, se vertió en HCl (2 M, 100 ml), se extrajo con DCM (3 x 50 ml), se lavó con agua (100 ml), se secó (MgSO₄) y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se filtró a través de un taco corto de sílice utilizando DCM (60% en hexanos) como eluyente y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se disolvió en Et₂O, se añadió hexano y el precipitado resultante se filtró para dar el *compuesto del título* (0.17 g, 25%) como un polvo incoloro, pf. 144-145°C.

- 10 Ejemplo (d) **6-[4'-(Perfluorododecanoiloxi)bifen-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano**



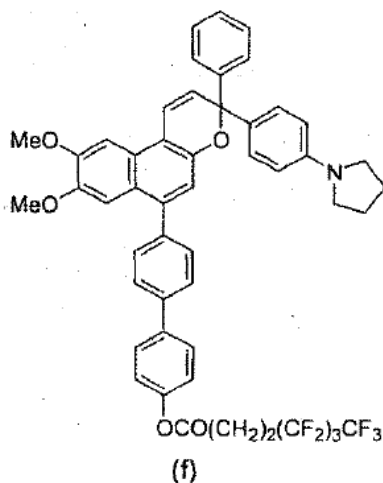
- 15 Se añadió cloruro de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tricosafuorododecanoílo sólido (0.37 g, 0.58 mmol) a una solución de 6-[4'-(hidroxi)bifen-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano (0.33 g, 0.58 mmol) en DCM (100 ml) que contenía 4-dimetilaminopiridina (0.05 g) y piridina (2 ml) bajo N₂ con agitación. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 3 h, se vertió en HCl (2 M, 100 ml), se extrajo con EtOAc (3 x 30 ml), se lavó con agua (100 ml), se secó (MgSO₄) y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se filtró a través de un taco corto de sílice utilizando DCM (60% en hexanos como eluyente) y el disolvente se eliminó a presión reducida. Se añadió hexano y el sólido resultante se filtró para dar el *compuesto del título* (0.31 g, 46%) como un polvo incoloro, pf. 129-130°C.

- 20 Ejemplo (e) **3-(4-Fluorofenil)-6-(4'-(hexanoiloxi)bifen-4-il)-3-fenil-3H-nafto[2,1-b]pirano**



5 Se añadió gota a gota cloruro de hexanoilo (5.01 g, 37 mmol) a una solución de 3-(4-fluorofenil)-6-(4'-hidroxibifen-4-il)-3-fenil-3H-nafto[2,1-b]pirano (19.37 g, 37 mmol) en DCM (100 ml) que contenía piridina (20 ml) a 0°C. Después de ½ h adicional, se añadió cloruro de hexanoilo (5.01 g, 37 mmol). Se continuó agitando durante ½ h más, la solución se vertió en HCl (2 M, 400 ml), se separó y se extrajo con DCM (2 x 100 ml), las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua y bicarbonato de sodio saturado (200 ml), se secaron (MgSO₄) y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se filtró a través de un taco corto de sílice utilizando DCM (50% en hexanos) como eluyente. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se trituró alternativamente con hexanos y metanol dos veces. El residuo se secó al vacío para dar el *compuesto del título* (16.51 g, 72%) como una espuma amarilla, pf. 64-65°C.

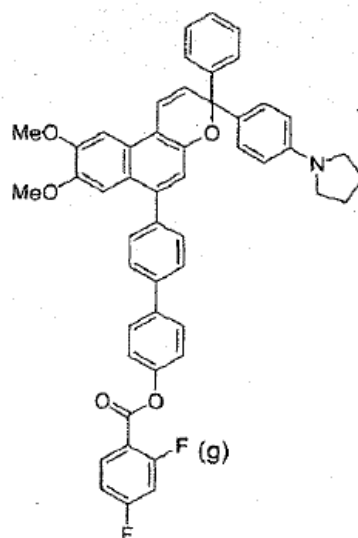
10 Ejemplo (f) **8,9-Dimetoxi-6-[4'-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanoiloxi)bifen-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano**



15 Una solución de 8,9-dimetoxi-6-[4'-hidroxibifen-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[1,2-b]pirano (0.95 g, 1.5 mmol) y ácido 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanoico (0.53 g, 1.8 mmol) en DCM (20 ml) que contenía 4-dimetilaminopiridina (0.02 g) y N,N'-d ciclohexilcarbodiimida (0.33 g, 1.6 mmol) bajo N₂ se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. La mezcla resultante se filtró a través de un taco corto de sílice utilizando EtOAc (5% en DCM) como eluyente. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se cromatografió sobre sílice utilizando EtOAc (gradiente de 0-25% en tolueno) como eluyente. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se lavó con tolueno/hexanos para dar el *compuesto del título* (0.69 g, 51%) como un polvo violeta pálido, pf. 218-219°C. El líquido proporcionó 0.16 g (12%) más después de evaporar y lavar con acetona.

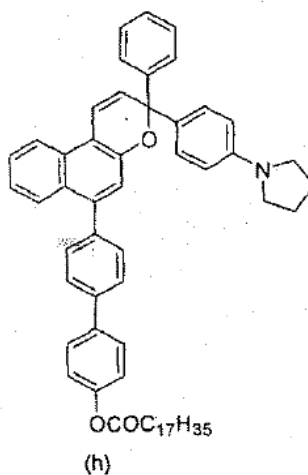
20

Ejemplo (g) **8,9-Dimetoxi-6-[4'-(2,4-difluorobenzoiloxi)bifen-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[1,2-b]pirano**



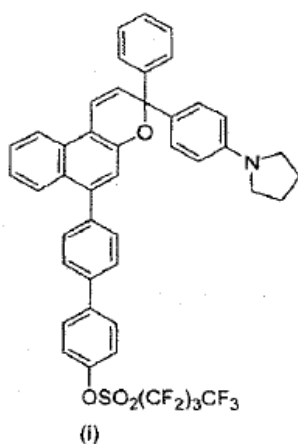
- 5 Una solución de 8,9-dimetoxi-6-[4'-hidroxibifen-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[1,2-b]pirano (0.95 g, 0.5 mmol) y ácido 2,4-difluorobenzoico (0.09 g, 0.5 mmol) en DCM (40 ml) que contenía 4-dimetilaminopiridina (0.01 g) y N,N'-diclohexilcarbodiimida (0.11 g, 1.6 mmol) bajo N₂ se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. La mezcla resultante se filtró a través de un taco corto de sílice utilizando DCM como eluyente. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se cromatógrafió sobre sílice utilizando EtOAc (gradiente de 0-20% en tolueno) como eluyente. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se lavó con acetona para dar el *compuesto del título* (0.29 g, 70%) como un polvo violeta pálido, pf. 249-250°C.

Ejemplo (h) **6-[4'-(Estearoiloxi)bifen-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano**



- 10 Se añadió cloruro de estearilo (0.31 g, 1 mmol) a una solución de 6-(4-hidroxibifen-4-il)-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)nafta[2,1-b]pirano (0.6 g, 1 mmol) en DCM (50 ml), 4-dimetilaminopiridina y piridina (1 ml) a 0°C con agitación. Se continuó agitando durante 1 h y la solución se vertió en HCl (1 M, 50 ml), se extrajo con DCM (2 x 50 ml), se lavó con agua (50 ml), se secó (MgSO₄) y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se cromatógrafió sobre sílice utilizando DCM (70% en hexanos) como eluyente. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se cristalizó en hexanos para dar el *compuesto del título* (0.39 g, 44%) como un polvo incoloro, pf. 90-91°C.
- 15

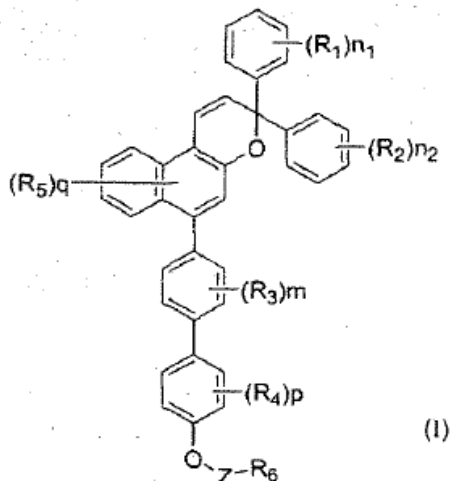
Ejemplo (i) **-[4'-(Perfluorobutanosulfoniloxi)bifen-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano**



- 5 Se añadió fluoruro de perfluorobutanosulfonilo (0.276 g, 0.8 mmol) a una solución de 6-(4-hidroxibifen-4-il)-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)nafta[2,1-b]pirano (0.35 g, 0.6 mmol) en DCM (15 ml) y Et₃N (0.5 ml) a 0°C con agitación. Se continuó agitando durante 2 días y la solución se vertió en HCl (2 M, 100 ml), se extrajo con DCM (3 x 50 ml), se lavó con agua (100 ml), se secó (MgSO₄) y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se filtró a través de un taco corto de sílice utilizando DCM (40% en hexanos) como eluyente. El disolvente se redujo y se decantó. El residuo se conectó a una bomba de vacío hasta sequedad para dar el *compuesto del título* (0.16 g, 31%) como un polvo violeta, pf. 92-93°C.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de naftopirano representado por la fórmula (I):



(I)

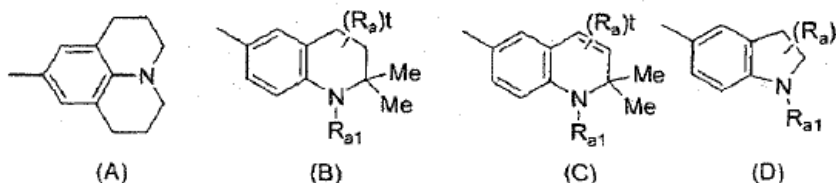
caracterizado porque:

- 5 ■ n_1 es un número entero comprendido entre 0 y 5 inclusive;
- n_2 es un número entero comprendido entre 0 y 5 inclusive;
- p es un número entero comprendido entre 0 y 4 inclusive;
- m es un número entero comprendido entre 0 y 4 inclusive;
- 10 ■ q es un número entero comprendido entre 0 y 5 inclusive;
- R_1 , R_2 y R_4 , idénticos o diferentes, independientemente uno de otro, representan un grupo seleccionado de halógeno, $-R_a$, $-OH$, $-OR_a$, $-SH$, $-SR_a$, $-NH_2$, $-NR_aR_{a1}$, $-NR_bR_c$, $-CO-R_a$, $-CO_2R_{a1}$, $-OC(O)-R_d$, $-X-(R_e)-Y$ y grupo perfluoroalquilo (C_1-C_{18}) lineal o ramificado, en donde:

- 15 ○ R_a representa un grupo alquilo (C_1-C_{18}) lineal o ramificado;
- R_{a1} representa un grupo seleccionado de hidrógeno y grupo alquilo (C_1-C_{18}) lineal o ramificado;
- 20 ○ R_b y R_c ,

- juntos y en combinación con el átomo de nitrógeno, representan un grupo heterocíclico saturado de 5 a 7 miembros que comprende opcionalmente un heteroátomo adicional seleccionado de O, N y S, y que puede estar sustituido opcionalmente con uno o dos grupo(s), idénticos o diferentes, seleccionados de halógeno, R_a , $-OH$, $-OR_a$, $-NH_2$, y $-NR_aR_{a1}$, en donde R_a y R_{a1} son como se define anteriormente en esta memoria,

- 25 ■ o juntos y en combinación con el átomo de nitrógeno y el grupo fenilo adyacente forman un grupo heterocíclico de fórmula (A), (B), (C) o (D) en donde t es un número entero comprendido entre 0 y 2 inclusive:



- 30 ○ X representa un grupo seleccionado de átomo de oxígeno, $-N(R_{a1})-$, átomo de azufre, $-S(O)-$ y $-S(O)_2-$ en donde R_{a1} es como se define anteriormente en esta memoria;

- Y representa un grupo seleccionado de $-OR_{a1}$, $-NR_{a1}R_{a2}$ y $-SR_{a1}$ en donde R_{a1} es como se define anteriormente en esta memoria y R_{a2} representa un grupo seleccionado de hidrógeno y grupo alquilo (C_1-C_{18}) lineal o ramificado;

- 35 ○ R_e representa un grupo alquileo (C_1-C_{18}) lineal o ramificado, que puede estar opcionalmente sustituido con un grupo seleccionado de halógeno, hidroxilo, alcoxi (C_1-C_6) lineal o ramificado y amino;

- R_d representa un grupo seleccionado de grupo alquilo (C₁₋₁₈) lineal o ramificado, -(R_e)-Y y grupo arilo que está opcionalmente sustituido con de 1 a 4 grupos seleccionados de halógeno, -R_a, -OH, -OR_a, -SH, -SR_a, -NH₂, -NR_aR_{a1}, -NR_bR_c, -CO-R_a, -CO₂R_{a1} en donde R_a, R_{a1}, R_b, R_c, R_d, R_e y Y son como se definen anteriormente en esta memoria;
- 5 ■ R₃ representa un grupo seleccionado de halógeno, -R_a, grupo perfluoroalquilo (C₁₋₁₈) lineal o ramificado, -OH, -OR_a, -SH, -SR_a, -NH₂ y -NR_aR_{a1}, donde R_a y R_{a1} son como se definen anteriormente en esta memoria;
- R₆ representa un grupo seleccionado de:
- -R_a que puede estar opcionalmente sustituido con un grupo seleccionado de halógeno, -OH, -OR_a, -SH, -SR_a, -NH₂, -NR_aR_{a1}, -CO-R_a y -CO₂R_{a1}, en donde R_a y R_{a1} son como se definen anteriormente en esta memoria;
- 10 ○ grupo perfluoroalquilo (C₁₋₁₈) lineal o ramificado;
- cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo, que puede estar opcionalmente sustituido con de 1 a 4 grupos seleccionados de halógeno, -OH, -OR_a, -SH, -SR_a, -NH₂, -NR_aR_{a1}, -CO-R_a, -O-C(O)-R_a y -CO₂R_{a1},
- 15 ■ R₅ representa un grupo seleccionado de:
- halógeno, -R_a, grupo perfluoroalquilo (C₁₋₁₈) lineal o ramificado, -OH, -OR_a, -SH, -SR_a, -NH₂, -NR_aR_{a1}, -CO-R_a, -O-C(O)-R_a y -CO₂R_{a1} en donde R_a y R_{a1} son como se definen anteriormente en esta memoria,
- o cuando q es igual a 2 y entonces dos sustituyentes R₅ están localizados en dos átomos de carbono adyacentes seleccionados de C-7, C-8, C-9 y C-10 del grupo nafto[2,1-b]pirano, pueden representar además juntos un grupo -O-(CH₂)_{q1}-O- en donde q₁ representa un número entero comprendido entre 1 y 3 inclusive;
- 20 ■ Z representa un grupo seleccionado de CO, CS, SO, SO₂, CO₂, C(O)S, CS₂, C(O)NH, C(O)NR_a, C(S)NH, C(S)NR_a y C=NR_a en donde R_a es como se define anteriormente en esta memoria.
- 25 2. El compuesto de naftopirano de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque:
- n₁ es igual a 0 ó 1, y R₁ representa un grupo seleccionado de halógeno, -OH y -OR_a localizado en la posición *para* u *orto* del grupo fenilo, en donde R_a es como se define anteriormente en esta memoria;
- 30 ■ n₂ es igual a 1 y R₂ representa un grupo seleccionado de halógeno, -OH, -OR_a, y -NR_bR_c localizado en la posición *para* del grupo fenilo, en donde R_a, R_b y R_c son como se define anteriormente en esta memoria;
- m es igual a cero;
- p es igual a cero;
- q es un número entero comprendido entre 0 y 2 inclusive, y R₅ representa un grupo seleccionado entre -OH y -OR_a localizado en el C-8 y/o C-9 del grupo nafto[2,1-b]pirano;
- 35 ■ R₆ representa un grupo seleccionado de -R_a, un grupo perfluoroalquilo lineal o ramificado (C₁₋₁₈), arilo, heteroarilo, que puede estar sustituido con de 1 a 4 grupos seleccionados de halógeno y -OR_a donde R_a es como se define anteriormente en esta memoria; y
- Z representa un grupo seleccionado de CO y SO₂.
- 40 3. El compuesto de naftopirano de la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se selecciona de uno de los compuestos siguientes:
- 6-[4'-(4-Butoxibenzoiloxi)-4-bifenil]-3-[4-(hexiloxi)fenil]-3-[4-(4-metilpiperidino)fenil]-3H-nafto[2,1-b]pirano;
- 6-[4'-(4-Dodecanoiloxi)-4-bifenil]-3-[4-(hexiloxi)fenil]-3-[4-(4-metilpiperidino)fenil]-3H-nafto[2,1-b]pirano;
- 45 ■ 6-[4'-(Perfluorooctanoiloxi)bifen-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano;
- 6-[4'-(Perfluorododecanoiloxi)bifen-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano;
- 3-(4-Fluorofenil)-6-(4'-(hexanoiloxi)bifen-4-il)-3-fenil-3H-nafto[2,1-b]pirano;
- 8,9-Dimetoxi-6-[4'-(4,4,5,5,6,6,7,7-nonafluoroheptanoiloxi)bifen-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[1,2-b]pirano;
- 8,9-Dimetoxi-6-[4'-(2,4-difluorobenzoiloxi)bifen-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[1,2-b]pirano;
- 50 ■ 6-[4'-(Estearoiloxi)bifen-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano;
- [4'-(Perfluorobutanosulfoniloxi)bifen-4-il]-3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-3H-nafto[2,1-b]pirano.

4. Artículo óptico caracterizado porque comprende al menos un compuesto de naftopirano de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3.
- 5 5. Artículo óptico de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque comprende un material hospedador polímero, incorporándose el al menos un compuesto de naftopirano en toda la masa de dicho material hospedador polímero.
- 10 6. Artículo óptico de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el material hospedador polímero se selecciona de polímeros de monómeros poli(ol(alil-carbonato), poliacrilatos, poli(dimetacrilato de trietilenglicol), poli-perfluoroacrilatos, acetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poliuretanos, policarbonatos, poli(terefalato de etileno), poliestireno), polifluoroestireno, poli(dietilenglicol-bis(alquilcarbonato)) y mezclas de los mismos.
- 15 7. Artículo óptico de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque comprende un sustrato óptico y al menos un film o composición de recubrimiento que comprende el al menos un compuesto de naftopirano.
8. Artículo óptico de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el al menos un film o recubrimiento es un film o recubrimiento dicróico que comprende una capa de polímero anisótropo orientado, y el al menos un compuesto de naftopirano.
- 20 9. Artículo óptico de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque comprende un medio hospedador fluido, mesomorfo o de gel, que incorpora el al menos un compuesto de naftopirano.
10. Artículo óptico de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el medio hospedador fluido o mesomorfo que incorpora el al menos un compuesto de naftopirano se selecciona del grupo constituido por disolventes orgánicos, cristales líquidos, polímeros de cristal líquido y mezclas de los mismos.
- 25 11. Artículo óptico de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque es un dispositivo que contiene un mecanismo para mantener la mezcla del medio hospedador y del tinte en un ambiente mecánicamente estable.
12. Artículo óptico de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque comprende un par de sustratos opuestos que tienen una abertura entre ellos para recibir la mezcla del medio hospedador y el al menos un tinte fotocrómico de la presente invención, y un marco para mantener dicho par de sustratos adyacentes uno a otro.
- 30 13. Artículo óptico de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque comprende un componente óptico provisto de al menos una disposición de celdas transparentes yuxtapuestas en una dirección paralela a la superficie del mismo, estando cada celda herméticamente cerrada y conteniendo dicho medio hospedador fluido y dicho al menos un compuesto de naftopirano.
- 35 14. Artículo óptico de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque la disposición de celdas transparentes forma una capa cuya altura perpendicular a la superficie del componente es menor que 100 μm , preferiblemente comprendida entre 1 μm y 50 μm .
15. Artículo óptico de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque dicho componente óptico comprende un sustrato transparente rígido sobre el cual está formada la disposición de celdas transparentes.
- 40 16. Artículo óptico de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque dicho componente óptico comprende un sustrato rígido transparente y, aplicado sobre dicho sustrato, un film transparente que incorpora la disposición de celdas transparentes.
17. Artículo óptico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado porque la ratio de la superficie total ocupada por las celdas a la superficie total del componente óptico es al menos 90%, preferiblemente comprendida entre 90 y 99,5%, muy preferiblemente entre 96% y 98,5%.
18. Artículo óptico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizado porque las celdas tienen un tamaño de al menos 1 μm , preferiblemente comprendido entre 5 μm y 100 μm , paralelo a la superficie del componente óptico.

19. Artículo óptico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, caracterizado porque las celdas están separadas una de otra por medio de particiones que tienen un espesor de 0,10 a 5,00 μm .
20. Artículo óptico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19, caracterizado porque se selecciona del grupo constituido por elementos y dispositivos oftálmicos, elementos y dispositivos de presentación, ventanas, y espejos, preferiblemente lentes, y muy preferiblemente lentes oftálmicas.
- 5