

(12)

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 781 572

51 Int. CI.:	
C09C 3/00	(2006.01)
B82B 3/00	(2006.01)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacion	nal: 14.	04.2010	PCT/US2010/0	01105
87 Fecha y número de publicación internacional:	21.10.201	10 WO ²	0120361	
96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea:	14.04.201	IO E 10	764767 (9)	
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea:	05.02.202	20 EP 2	2419479	

54 Título: Procedimiento de creación de materiales coloreados fijando estructuras ordenadas de nanopartículas de magnetita dentro de un medio sólido

30 Prioridad:	Titular/es:
 14.04.2009 US 169260 P (45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 03.09.2020 	THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA (50.0%) 1111 Franklin Street, 12th Floor Oakland, CA 94607, US y KWON, SUNGHOON (50.0%)
	KWON, SUNGHOON; YIN, YADONG y GE, JIANPING (74) Agente/Representante: CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Procedimiento de creación de materiales coloreados fijando estructuras ordenadas de nanopartículas de magnetita dentro de un medio sólido

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a procedimientos para la creación de materiales coloreados, fijando estructuras ordenadas de nanopartículas de magnetita dentro de un medio sólido, tal que las estructuras ordenadas difractan la luz para crear colores.

Base

- Los nanocristales superparamagnéticos, o cristales fotónicos, que son capaces de formar estructuras ordenadas que difractan la luz para crear colores, han sido descritos anteriormente. por ejemplo, Yin et al, Superparamagnetic Magnetite Colloidal Nanocrystal Clusters, Angwantde Chemie, 46:4342 (2007), Magnetically responsive colloidal fotonic crystals, Journal of Material Chemistry 18: 5041 (2008), Self-Assembly and Field-Responsive Optical Diffractions of Superparamagnetic Colloids, Langmuir 24:3671 (2008), Assembly of Magnetically Tunable Fotonic Crystals in Nonpolar Solvents, JACS 131: 3484 (2009), y el documento WO2009/017525 describen todos la síntesis
- 15 de nanocristales de magnetita, o cristales fotónicos, que pueden ser inducidos para formar estructuras ordenadas, cuando son expuestos a un campo magnético. Además, estas estructuras ordenadas pueden ser ajustadas mediante la variación de la fuerza del campo magnético, tal que se crean diferentes patrones de difracción y colores. Sin embargo, estos esfuerzos previos han requerido un campo magnético constante, con objeto de mantener la estructura ordenada, y así el color.
- 20 De acuerdo con ello, sería deseable tener materiales y procedimientos que comprendan nanocristales fotónicos que puedan ser ajustados en un medio líquido para crear estructuras ordenadas que impartan color, y que tales estructuras ordenadas puedan ser fijadas mediante conversión del medio líquido a sólido. Sería deseable además crear estructuras ordenadas de cristales fotónicos en un medio que pueda ser convertido de manera reversible de líquido a sólido, tal que pueda cambiar el color.
- 25 Resumen

30

En su alcance más amplio, la invención descrita en esta memoria comprende composiciones y procedimientos, en los que se crean estructuras ordenadas de nanocristales fotónicos en un medio líquido y entonces tales estructuras son fijadas mediante conversión del medio líquido en un sólido. Además se suministran procedimientos para fijar de manera reversible tales estructuras, de modo que puedan crearse de manera reversible estructuras ordenadas en un medio líquido, convertirse a sólido, y entonces convertirse de vuelta a líquido, en los que pueden crearse nuevas estructuras ordenadas y fijarse nuevamente.

- De acuerdo con una realización de ejemplo, un procedimiento para la creación de materiales coloreados comprende: la fijación de estructuras ordenadas de nanopartículas de magnetita dentro de un medio, tal que las estructuras ordenadas difractan luz para crear colores.
- 35 De acuerdo con otra realización de ejemplo, un procedimiento para la generación de patrones de varios colores comprende: fijación de un color estructural a partir de un grupo de nanocristales coloidales superparamagnéticos (CNC o CNCs); e introducción de un patrón de alta resolución de colores estructurales múltiples, usando un material individual.
- De acuerdo con una realización de ejemplo adicional, una impresión a todo color y codificación de partícula en base
 a colores estructurales artificiales a partir de un cristal fotónico ajustable magnéticamente, la impresión y codificación de partícula, comprenden: una pluralidad de nanopartículas de magnetita; etanol; y una resina fotocurable.

De acuerdo con otra realización de ejemplo, un procedimiento para la formación de microesferas magnetocromáticas comprende: el recubrimiento de una pluralidad de nanocristales de magnetita con un medio; la dispersión de la pluralidad de nanocristales de magnetita recubiertos en una solución curable; colocación de los nanocristales de

- 45 magnetita y solución curable en una solución inmiscible para formar una emulsión; exposición de la emulsión a un campo magnético externo, lo cual alinea los nanocristales de magnetita recubiertos, en cadenas unidimensionales dentro de las gotas de emulsión dentro de la solución curable; y curado de las gotas de emulsión dentro de la solución curable dentro de microesferas magnetocromáticas.
- De acuerdo con una realización de ejemplo adicional, se forma una composición magnetocromática mediante el 50 procedimiento como se describió anteriormente, y en el que la composición es usada para un despliegue de color, señalización, detección bio- y química y/o detección por campo magnético.

De acuerdo con otra realización de ejemplo, un procedimiento para la formación de microesferas magnetocromáticas comprende: un proceso de ensamble magnético simultáneo y curado por UV de un sistema de emulsión compuesto por partículas coloidales superparamagnéticas de Fe₃O₄@SiO₂, que están autoorganizadas dentro de estructuras ordenadas, dentro de las gotas de emulsión de resina curable por UV.

5 Breve descripción de los dibujos

> La FIG. 1(a) es una ilustración esquemática del mecanismo para la generación de colores estructurales múltiples con un material individual, en el que la FIG. 1(a) muestra el concepto principal de inmovilización de estructura de CNCs en resina fotocurable que tiene un núcleo superparamagnético y la capa de solvatación de etanol permite la dispersión estable de los CNCs en la resina líquida, y por la aplicación de un campo magnético externo, los CNCs son ensamblados para formar cristal fotónico tipo cadena, y la exposición a UV fija instantáneamente la estructura

ordenada en la matriz polimérica.

10

40

Las FIGS. 1(b)-1(g) son ilustraciones esquemáticas del patrón multicolor de color estructural, con material individual mediante una acción secuencial de "ajuste y fijación", y en la que la longitud de onda de difracción es ajustada variando la fuerza de los campos magnético, y la luz UV con patrón espacial polimeriza la resina fotocurable y fija la

- posición de los CNCs ordenados; y en la que después de la polimerización, la resina líquida remanente es retirada 15 por lavado con solución de monómero de PEG-DA que no reaccionó; y en la que la FIG. 1(h) muestra el mecanismo para la creación de diferentes colores a partir de una tinta individual; y en la que el curado de la tinta M con UV bajo campos magnéticos con diferente fuerza, puede congelar los ensambles tipo cadena con diferentes distancias entre las partículas, lo cual determina la longitud de onda de la luz difractada: longitud de onda difractada más corta para
- 20 distancia más corta entre las partículas.

La FIG. 2(a) es una micrografía de reflexión de color estructural de varios colores, generado mediante el incremento gradual de los campos magnéticos, y en la que la microestructura (i) es generada sin campo magnético, y las microestructuras (ii) a (viii) son generadas bajo el incremento gradual de la fuerza de campo magnético, de 130G a 700G.

- 25 La FIG. 2(b) es una micrografía de transmisión de la misma muestra de las FIGS. 2(a) y 2(c), y el especto correspondiente de las microestructuras, y en la que la microestructura (i) no muestra ningún pico de difracción en el intervalo visible, y en la que las microestructuras (ii) a (viii) muestran el desplazamiento del pico de difracción hacia la longitud de onda más corta, y en la que las barras de escala son como sigue: 100µm en FIGS. 2(a), 2(b), 2(e), 2(f); 1µm en FIG. 2(d), y 250µm en FIGS. 2(g)-2(i).
- 30 La FIG. 2(d) es una imagen SEM de la sección transversal tajada de una muestra fotocurada, y en la que el perfil abollado de la superficie muestra las trazas de ordenamiento tipo cadena de CNCs.

La FIG. 2(e) es una imagen SEM de patrones concéntricos de un triángulo, un cuadrado, un pentágono y un círculo.

La FIG. 2(f) es una imagen de SEM códigos de barras de varios colores.

La FIG. 2(g) es una imagen SEM de un patrón compuesto, de tira y polígono.

35 Las FIGS. 2(h) y 2(i) son micrografías de reflexión y transmisión, respectivamente de un árbol.

Las FIGS. 3(a)-3(g) muestran la modulación de intensidad de reflexión y la mezcla espacial de color de color estructural, y que tiene unas barras de escala como sigue: 250µm en FIG. 3(a) y 3(d), y 100µm en FIG. 3(g).

Las FIG. 3(a) es una modulación de intensidad de reflexión de 4 bit mediante el número variable de puntos de color estructural monotónicos, y en la que cada una de las líneas rojas punteadas representa un píxel que muestra diferente nivel de intensidad de reflexión.

La FIG. 3(b) es un espectro de reflectancia de los correspondientes 16 píxeles de la FIG. 3(a).

La FIG. 3(c) es una imagen monotónica de 4 bit de Mona Lisa, que consiste en 4800 píxeles.

La FIG. 3(d) es una mezcla de color espacial de color estructural, en la que cada píxel de matriz de 4 X 4 consiste en diferentes puntos de color, y cada uno de los cuales tiene un tamaño de aproximadamente 25µm.

La FIG. 3(e) es un espectro correspondiente de reflectancia de píxeles seleccionados en FIG. 3(d) (añadido), y en el 45 que la línea verde en el especto representa el espectro del componente (1,1) del píxel, la línea naranja representa el componente (1,2), la línea gris representa la adición matemática de las líneas verde y naranja, y la línea azul representa el espectro normalizado del píxel total.

La FIG. 3(f) es una reproducción de una mariposa, Papilo Palinurus, y en la que el color de las alas en la imagen

reproducida muestra mezcla estructural de color, mediante mezcla de azul y amarillo-verde.

La FIG. 3(g) es una magnificación del área del ala de FIG. 3 (f), que consiste en puntos azules y amarillo-verde, y en el que cada punto tiene un tamaño de 16.7x16.7µm² (~1500 DPI).

- Las FIGS. 4(a)-4(f) muestran el color y forma de partículas codificadas fabricadas en ambiente de microfluido 5 usando una tinta individual, en la que las FIGS. 4(a)-4(c) son diagramas esquemáticos para la generación de partículas codificadas usando tinta M en canales PDMS de microfluido; FIG. 4(d) es una partícula codificada flotando libremente, con diferentes forma y color alrededor del área de anclaje de PDMS; la FIG. 4(e) es una micrografía aumentada de la FIG. 4(d), que muestra partículas empacadas muy apretadamente con diferentes color y forma; y FIG. 4(f) son partículas codificadas de modo heterogéneo, incrustadas con pequeños puntos de color. Barras de escala: 200µm en FIG. 4(d)-4(f).
- 10

30

La FIG. 5(a) es un esquema de un procedimiento de síntesis para las microesferas magnetocromáticas, en el que cuando se dispersan como gotas de emulsión, las partículas núcleo-concha superparamagnéticas de Fe₃O₄@SiO₂ se organizan a sí mismas bajo la interacción balanceada de fuerzas de repulsión y atracción, para formar cadenas unidimensionales, cada una de las cuales contiene partículas dispuestas periódicamente, que difractan la luz visible

y despliegan colores ajustables con el campo, y la polimerización iniciada por UV de los oligómeros en gotas de 15 emulsión fija las estructuras periódicas dentro de las microesferas y retienen la propiedad de difracción.

La FIG. 5(b) es una imagen SEM de cadenas de partículas de Fe₃O₄@SiO₂ incrustadas en una matriz de PEGDA.

La FIG. 5(c) son ilustraciones esquemáticas e imágenes de microscopía óptica para el efecto magnetocromático causado por la rotación de estructuras fotónicas tipo cadena, en campos magnéticos.

20 La FIG. 6(a) es una ilustración esquemática del ajuste experimental para el estudio de la dependencia angular de la propiedad de difracción de las microesferas magnetocromáticas.

La FIG. 6(b) es un espectro de reflexión y correspondiente fotografía digital registrada de una microesfera individual de Fe₃O₄@SiO₂/PEGDA en diferentes ángulos de inclinación.

Las FIGS. 7(a)-7(f) son imágenes de microscopía óptica (500x) de microesferas magnetocromáticas con difracciones 25 intercambiadas entre los estados "encendido" (a, c, e) y "apagado" (b, d, f) mediante el uso de campo magnético externos, y en las que éstas microesferas fueron preparadas usando coloides de Fe₃O₄@SiO₂ de (a, b) 127, (c, d) 154, y (e, f) 197 nm.

La FIG. 8(a) son imágenes de microscopía óptica de campo oscuro de una serie de microesferas de Fe₃O₄@SiO₂/PEGDA, con diámetros de aproximadamente 150 µm a 4 µm, y en la que las microesferas más grandes fueron fabricadas en aceite mineral y las más pequeñas en aceite de silicona.

Las FIGS. 8(b)-8(d) son imágenes SEM con vista de arriba hacia abajo de las microesferas, que muestran algunas de las cadenas de partículas de Fe₃O₄@SiO₂ alineadas sobre la superficie a lo largo de la dirección longitudinal, y en las que debería notarse que una pluralidad de cadenas de partículas están incrustadas dentro de las microesferas, siendo observables los extremos sólo ocasionalmente en la imagen (b) de vista superior.

- 35 Las FIGS. 9(a)-9(b) son diagramas estadísticos que muestran el cambio del umbral de la fuerza del campo para microesferas de Fe₃O₄@SiO₂/PEGDA con diferentes cargas de partículas magnéticas, en los que la FIG. 9(a) es 8 mg de Fe₃O₄/ml de PEGDA y la FIG. 9(b) es de 16 mg de Fe₃O₄/ml de PEGDA, y en los que los diagramas muestran el porcentaje de área visible que es virada sobre una cierta fuerza de campo, y las correspondientes curvas acumuladas.
- 40 Las FIGS. 10(a)-10(d) son diagramas esquemáticos de la respuesta óptica de microesferas de Fe₃O₄@SiO₂/PEGDA en un campo magnético alternante vertical/horizontal de (a, b) 1.22 y (c, d) 3.33 Hz, en los que Hs/Ho es la relación de reflexión con campo H respecto a la que no tiene campo H.

Las FIGS. 11(a)-11(i) son fotografías digitales y espectros de reflexión de los tres tipos de microesferas de Fe_3O_4 @SiO₂/PEGDA cargadas en celdas de vidrio de 1.8 × 1.8 × 0.1 cm llenas de PEG (M_w = 1500), en las que la 45 difracción es intercambiada encendido (a, d, g) u apagado (b, e, h) mediante fusión de la matriz de PEG, rotando las microesferas con un campo magnético, y enfriando finalmente la matriz de PEG para bloquear la orientación de la esfera, tal que pueden por ello mantenerse estados biestables, en ausencia de campos magnéticos, y los correspondientes espectros (c, f, i) de reflexión despliegan picos de difracción en el estado "encendido" y no lo hacen en el estado "apagado".

50 Descripción detallada

La invención descrita en esta memoria suministra diferentes procedimientos de fijación de la estructura ordenada mediante (1) el uso de un campo magnético externo para crear estructuras ordenadas de cristales fotónicos en un medio líquido, y (2) conversión del medio líquido en un medio sólido para preservar la estructura ordenada, de modo que permanece cuando el campo magnético externo es retirado.

- 5 De acuerdo con una realización ejemplo, los medios (o medio) de la invención puede ser cualquier medio o medios capaces de cambiar de fase de una fase líquida a una sólida. Se prefiere el medio transparente, semitransparente o translúcido. Los medios ejemplares incluyen, pero no están limitados a resinas curables por UV, tales como oligómeros de polietileneglicol diacrilato (PEGDA) en combinación con cantidades traza de fotoiniciador 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA), resinas acrílica, epóxica, de poliéster, de estereolitografía, u otro medio líquido
- 10 capaz de ser convertido en un sólido por exposición a la luz UV. Los medios de la invención comprenden además medios líquidos curables con la luz, curables con la temperatura, curables con el aire y curables con la energía, que pueden ser convertidos a la forma sólida. De acuerdo con una realización de ejemplo, la invención comprende además medios que pueden ser convertidos reversiblemente de líquido a sólido y de vuelta a líquido, tales como los descritos en "CARIVERSE resin: a thermally reversible network polymer for electronic applications" Chang, et al,
- 15 Electronic Components and Technology Conference, 1999. 1999 Proceedings. 49º volumen, entrega de 1999 página(s):49 55 Polyethelene glycol films (poliethylene glycol films), y/o parafina.

De acuerdo con una realización de ejemplo, los medios (o medio) de la invención pueden comprender una película, esferas, microesferas, y cualquier forma tridimensional que se desee.

La invención consiste en el ordenamiento de los cristales fotónicos dentro de los medios (o medio) usando un campo 20 magnético externo para obtener una separación deseada que creará un color deseable mediante difracción de la luz, y entonces sometiendo el medio a condiciones que causan que él se convierta en un sólido, el cual solidifica y fija los cristales fotónicos en la estructura ordenada, tal que se preserva el color.

25

En algunas realizaciones, la solidificación de los medios (o medio) resultantes es realizada a granel, en otras realizaciones la solidificación es ejecutada a muy pequeña escala para crear y fijar regiones locales de color, creando rasgos finos y la habilidad para crear patrones de varios colores.

Se suministran en esta memoria dos realizaciones de ejemplo de la invención. La primera es un procedimiento para la creación de patrones detallados de varios colores, mediante el viraje local y fijación de estructuras ordenadas. La segunda es un procedimiento para crear microesferas que contienen estructuras ordenadas fijas. Se suministra además un procedimiento para la creación de un monitor usando microesferas que contienen estructuras ordenadas.

30 Impresión a todo color y codificación de partículas con base en colores estructurales artificiales de un cristal fotónico magnéticamente ajustable

Puede apreciarse que muchas criaturas en la naturaleza, tales como mariposas, escarabajos y pavos reales despliegan colores únicos iridiscentes y metálicos, conocidos como "colores estructurales" o "colores estructurales", que resultan de la interacción de la luz con nanoestructuras periódicas sobre su superficie¹⁻⁶. Sin basarse en pigmentos o colorantes múltiples, de manera inteligente se producen diferentes patrones coloreados, usando un material estructural individual, simplemente alterando la dimensión de las nanoestructuras. La implementación de este rasgo de modo efectivo en costes y en mayor escala en la fabricación, simplificaría mucho la producción de bienes con varios colores tales como aparatos electrónicos, monitores y vehículos. Ha habido muchos intentos para producir patrones coloreados estructurales artificiales, utilizando diferentes técnicas de fondo hacia arriba y de cabeza hacia abajo, en una variedad de campos de la investigación⁷⁻²². Sin embargo, la imitación de tales nanoestructuras halladas en el mundo natural requiere técnicas de nanofabricación del estado de la técnica, que son

- nanoestructuras halladas en el mundo natural requiere técnicas de nanofabricación del estado de la técnica, que son costosas y no pueden ser llevadas a mayor escala. En especial, la producción de varios colores y la formación de patrón de tal estructura no fueron posibles con un material estructural individual.
- Se demuestra una formación de patrón de alta resolución y producción artificial de colores estructurales múltiples, sobre la base de sucesivos ajuste y fijación del color estructural de un material estructural individual, de acuerdo con una realización de ejemplo. De acuerdo con otra realización de ejemplo, se divulga un material estructural ajustable de color, cuyo color es ajustable magnéticamente y puede ser fijado por vía litográfica. Usando cristales fotónicos, una resina curable, y un instrumento litográfico especialmente diseñado, pueden generarse nanoestructuras finas para fabricación a mayor escala de un color estructural, con ajuste de color a través de la totalidad del espectro
- 50 visible mediante el cambio magnético de la dimensión de las nanoestructuras, y con inmovilización litográfica de las nanoestructuras, para producir patrones con arreglos espaciales arbitrarios de color. Adicionalmente, de acuerdo con una realización adicional, se demuestran dos aplicaciones del sistema divulgado, incluyendo desarrollo de patrón de color de alta resolución para impresión y codificación de partículas en microescala para bioensayos. Con las superiores simplicidad y posibilidad de fabricación a mayor escala, el esquema de producción multicolor como se
- 55 divulga en esta memoria puede tener un impacto significativo en la producción de color, tanto para instrumentos especiales como para bienes del consumidor general.

Puede apreciarse que los colores estructurales en la naturaleza, tales como alas de mariposa, cutículas de escarabajos y plumas de payo real, han atraído considerable atención en diversas áreas de investigación¹⁻⁶. El color estructural muestra muchas características diferentes de los pigmentos o colorantes guímicos. Por ejemplo, como puede hallarse en las plumas de un pavo real, diferentes colores resultan de la interacción de la luz con un material

- 5 biológico individual, barras de melanina, y sus colores iridiscentes pueden ser determinados por la separación de red de las barras⁵. En la naturaleza, un material biológico individual con diferentes configuraciones físicas despliega diferentes colores y simplifica mucho el proceso de fabricación para producir colores múltiples. Los colores únicos que se originan de las estructuras físicas son iridiscentes y metálicos, y no pueden ser imitados por pigmentos o colorantes químicos. También, el color estructural es libre de fotoblanqueo, a diferencia de los pigmentos o
- 10 colorantes tradicionales.

Debido a sus características únicas, ha habido muchos intentos para hacer colores estructurales artificiales a través de diferentes aproximaciones tecnológicas, tales como cristalización coloidal⁷⁻¹⁸, apilamiento de capa dieléctrica^{19,20} y formación directa de patrón litográfico^{21,22}. La técnica de cristalización coloidal es la más frecuentemente empleada para hacer un cristal fotónico, el cual bloquea una longitud de onda específica del luz en el cristal y por ello despliega

- el color correspondiente. La fuerza gravitacional⁷, fuerza centrífuga⁸, flujo hidrodinámico⁹, deposición 15 electroforética¹⁰ y fuerza capilar de la evaporación de solventes¹¹⁻¹⁸ son utilizadas para ensamblar los cristales de coloide. Aunque estos métodos producen colores estructurales con gran área, el crecimiento de cristales coloidales toma usualmente un tiempo largo para la mejor cristalización y pocos defectos. También, dado que la brecha de banda de un cristal fotónico depende del tamaño de los coloides, se requieren diferentes tamaños de suspensiones
- coloidales, para producir estructuras con varios colores. Además, ha habido grandes dificultades tecnológicas en el 20 ensamble de coloides de diferentes tamaños, para formar patrones con varios colores, con resoluciones finas.

El apilamiento de capa dieléctrica y formación litográfica de patrón de material dieléctrico periódico generan color estructural, mediante el control directo de la estructura submicrométrica de la superficie. Se reportaron diversos procesos de fabricación, tales como la replicación de sustratos naturales¹⁹, la deposición de materiales capa por

- capa²⁰ y la erosión del sustrato usando diferentes técnicas litográficas^{21,22}. Estas aproximaciones presentan como 25 ventaja que fabrican de manera exacta estructuras dieléctricas periódicas sobre la superficie, lo cual controla la brecha de banda fotónica deseada. Sin embargo, a pesar de la ventaja de esculpir nanoestructuras sofisticadas de una manera bien controlada, es difícil lograr un esquema de fabricación efectivo en costes para generar estructuras con varios colores, sobre un área grande, debido al requerimiento de un proceso al vacío. Además, se requiere gran
- 30 esfuerzo para producir patrones de varios colores sobre un sustrato, dado que para diferentes colores se requieren diferentes arreglos de pilas dieléctricas.

Recientemente, se ha demostrado el ajuste dinámico de color estructural con un material individual, ejerciendo un campo magnético externo sobre una solución de cristales fotónicos. Este cristal fotónico ajustable magnéticamente nuestra amplia capacidad de ajuste en su brecha de banda fotónica, cubriendo la totalidad del espectro visible y tiene un breve tiempo de respuesta^{23,24}. Sin embargo, el color de este material no puede ser fijado de manera 35 permanente, porque el campo magnético externo requerido para mantener el orden estructural. Si se pudiera "congelar" instantáneamente la estructura de cristal fotónico de los cristales fotónicos con gran resolución espacial, sería posible la formación artificial de patrón de diferentes colores estructurales, con un material individual.

- De acuerdo con una realización de ejemplo, en esta memoria se describe una fijación instantánea de color estructural de cristales fotónicos y se introduce la formación de patrón de alta resolución de múltiples colores 40 estructurales usando un material individual. Se desarrollan tanto el sistema material como instrumentación especial, para superar las limitaciones de las aproximaciones previas, para producir colores estructurales artificiales. De acuerdo con una realización de ejemplo, se divulgan las aplicaciones de esta prometedora tecnología: impresión de color estructural para materiales de diseño y partículas codificadas de color estructural para ensayo bioquímico.
- 45 Puede apreciarse que sería deseable generar patrones de varios colores con elevada resolución, usando un material individual mediante repetitivos ajuste y fijación del color estructural de la mezcla de cristales fotónicos superparamagnéticos y resina fotocurable (FIG. 1). De acuerdo con una realización de ejemplo, los cristales fotónicos superparamagnéticos, consisten cada uno en muchas nanopartículas de magnetita de dominio individual, que están limitados en una concha, que es preferiblemente una concha de sílice²⁴. Puede apreciarse que los
- 50 cristales fotónicos superparamagnéticos son cualquier composición que puede formar estructuras ordenadas, cuando es expuesta a un campo magnético externo, tal que las estructuras ordenadas difractan la luz para crear color, preferiblemente los cristales fotónicos están compuestos de magnetita (Fe₃O₄). Adicionalmente, las nanopartículas de magnetita pueden estar recubiertas en conchas de otros medios adecuados, incluyendo pero sin limitarse a sílice, titania (óxido de titanio), y/o polímeros tales como poliestireno y polimetilmetacrilato. El proceso de
- 55 recubrimiento suministra un medio para obtener buena capacidad de dispersión y promueve repulsión por solvatación en la solución o resina fotocurable. Los polímeros tales como poliestireno y polimetilmetacrilato pueden ser usados después de una modificación necesaria de superficie. De acuerdo con una realización de ejemplo, el espesor del recubrimiento de sílice puede ser controlado mediante el control de la cantidad de precursores de silano

o el catalizador. El control de espesor puede ser hallado en (1) Ge, J. y Yin. Y., "Magnetically Tunable Colloidal Fotonic Structures in Alkanol Solutions", Adv. Mater., 2008, 20, 3485-3491. (2) Yin, Y.; Lu, Y.; Sun, Y. y Xia, Y., "Silver Nanowires Can Be Directly Coated con Amorphous Silica to Generate Well-Controlled Coaxial Nanocables of Silver/Silica", Nano Lett. 2002, 2, 427-430.

- 5 Puede apreciarse que de acuerdo con una realización de ejemplo, en solución las partículas de magnetita son atraídas mutuamente y formarán agregados, a menos que sean tratadas para crear fuerzas de repulsión de balance. Tales fuerzas de balance pueden ser creadas mediante solvatación de las partículas en una solución con una carga positiva, que repelerá las partículas adyacentes cargadas positivamente. Para esta función pueden usarse los alcanoles, etanol, y otros agentes de solvatación. De modo alternativo, pueden aplicarse recubrimientos a las 10 partículas, para crear fuerzas óptimas de repulsión para balancear la atracción que las partículas de magnetita
- tendrán una por otra. Por ejemplo, pueden emplearse las composiciones y procedimientos descritos en la solicitud de patente provisional de los Estados Unidos, de número de serie 61/154,717, "Assembly of magnetically tunable fotonic crystals in nonpolar solvents", para producir partículas con el apropiado balance de fuerzas de atracción y repulsión.
- Sin un campo magnético externo aplicado, los cristales fotónicos están dispersos de manera aleatoria en la resina 15 fotocurable y despliegan un color marrón que es el color intrínseco de la magnetita. Bajo el campo magnético externo, los cristales fotónicos son ensamblados para formar estructuras de tipo cadena a lo largo de las líneas del campo magnético^{25,26}. Las fuerzas magnéticas de atracción debidas al núcleo superparamagnético son balanceadas con fuerzas de solvatación de repulsión, determinando las dos la distancia entre las partículas. La distancia entre las
- 20 partículas en una cadena determina el color de la luz difractada desde la cadena, lo cual puede ser explicado por la teoría difracción de Bragg. Así, el color puede ser ajustado simplemente variando la distancia entre las partículas, usando campos magnéticos externos de fuerza variable. Una vez se obtiene el color deseado, puede ser fijado mediante solidificación de la resina fotocurable a través de exposición a UV. Las cadenas de partículas pueden ser congeladas en la red de polímero solidificada, sin distorsionar sus arreglos periódicos, reteniendo así el color 25 estructural.

Sin embargo, el esquema de fabricación anterior no pudo ser logrado previamente por la dificultad en la preservación de la capacidad de ajuste de cristales fotónicos en la resina fotocurable y la inmovilización instantánea de la estructura de cadena. Una simple dispersión de CNCs en resina fotocurable no posee fuerzas de repulsión grandes y de gran intervalo entre partículas, que puedan cooperar con la fuerza de atracción inducida

- 30 magnéticamente, para permitir el ajuste dinámico. Sin una repulsión fuerte, los cristales fotónicos se agregan irreversiblemente uno a otro cuando son empujados por aplicación de los campos magnéticos externos^{27,28}. Un solvente que forma puentes de hidrógeno fuertes, como los alcanoles, puede formar una capa de solvatación relativamente gruesa alrededor de la superficie de la partícula, lo cual puede suministrar una repulsión fuerte cuando las dos capas de solvatación se traslapan²⁴. De acuerdo con una realización de ejemplo, el problema de la formación
- de agregados y ensamble dinámico en resina fotocurable ha sido resuelto mediante adición de una pequeña 35 cantidad de etanol al sistema. Puede apreciarse que este sistema de tres fases, compuesto por cristales fotónicos, etanol y resina fotocurable, puede estabilizar de manera exitosa los cristales fotónicos y mantener la capacidad de ajuste del color (FIG. 1(a)). Una vez se han fijado las estructuras fotónicas, la evaporación gradual de etanol no perturbará el color estructural.
- El segundo desafío fue desarrollar un proceso de solidificación rápido, para prevenir la distorsión de la 40 nanoestructura fotónica²⁹. De acuerdo con una realización de ejemplo, puede usarse una fotopolimerización para lograr patrones litográficos de alta resolución de los cristales fotónicos. En comparación con los otros métodos de solidificación tales como curado térmico, el fotocurado es instantáneo y puede fijar rápidamente el color de los cristales fotónicos logrados mediante el ajuste del campo magnético externo. Debido a su naturaleza instantánea, el
- 45 fotocurado también permite la solidificación localizada para formación de patrón de alta resolución, evitando la difusión significativa de radicales libres durante la polimerización³⁰, haciendo posible usar técnicas tales como litografía de optofluido sin máscara (OFML)³¹ para crear patrones en microescala deseados. Puede usarse cualquier sistema de UV o de energía dirigida capaz de crear polimerización localizada o de curar el medio líquido hasta sólido. De acuerdo con una realización, como resina fotocurable puede usarse poli(etilen glicol) diacrilato (PEG-DA o
- 50 PEGDA) con un fotoiniciador (2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona). Otras resinas fotocurables adecuadas incluyen triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (ETPTA), PEG-DA de diferentes pesos moleculares (Mw: 258, 575, 700), 2hidroxietil metacrilato (HEMA), metilmetacrilato (MMA), acrilamida (AAm), alilamina (AM), y/o cualquier combinación de ellas.
- De acuerdo con otra realización de ejemplo, la iluminación instantánea de energía UV focalizada ha sido lograda 55 explotando el sistema OFML reportado anteriormente, una herramienta versátil para la generación dinámica microestructuras heterogéneas, mediante fotopolimerización in situ en ambiente de microfluidos. El sistema microelectromecánico (MEMS) basado en el modulador espacial de luz dentro del sistema, suministra a la resina fotocurable iluminación instantánea (menor que (<) 80ms) de luz UV que tiene patrón^{31,32}. Usando este sistema,

puede preservarse la estructura de cadena, sin distorsión. Comparado con los métodos tradicionales para la generación de color estructural mediante el crecimiento lento de cristales coloidales fotónicos, el ensamble magnético seguido por la inmovilización fotopolimerizada puede ser logrado dentro de un intervalo de segundos, con un elevado grado de control espacial.

- 5 Pueden generarse diferentes patrones de varios colores, con un material individual mediante un proceso secuencial que involucra acciones de cooperación de modulación de campo magnético y exposición a UV espacialmente controlada (FIG. 1(b)-(g). De acuerdo con una realización de ejemplo, se usó una lámina de vidrio recubierta con PEG, como un sustrato para evitar la adhesión de los cristales fotónicos a la superficie de una lámina de vidrio desnudo. Se deposita entonces una capa delgada de cristales fotónicos en resina líquida curable, sobre el sustrato
- 10 (FIG. 1(b). Una vez se obtiene el color deseado de los cristales fotónicos ejerciendo un campo magnético, la exposición a UV que tiene patrón fija localmente el color, produciendo un patrón coloreado en regiones específicas (FIG. 1(c)). Entonces, se cambia el color de la resina líquida no curada, simplemente variando la fuerza del campo magnético. La subsiguiente exposición controlada a UV produce otro patrón coloreado en una ubicación diferente (FIG. 1 (d)). Como se ilustra por la FIG. 1(b)-1(g), pueden formarse fácilmente micropatrones con diferentes colores
- 15 estructurales (FIG. 1(h)) repitiendo este proceso de "ajuste y fijación". No se requiere movimiento de sustrato para la deposición materiales de tinta múltiple, dado que la solución de cristal fotónico es depositada solamente una vez al comienzo del proceso. También pueden exponerse patrones múltiples sin movimiento de sustrato ni de máscara, dado que el sistema OFML controla dinámicamente el patrón de exposición múltiple a UV sin necesidad de cambiar las fotomáscaras físicas. Por ello, los procedimientos como son descritos en esta memoria, combinan las ventajas
- 20 de cristales fotónicos y OFML, y pueden lograr rápidamente la formación de patrones heterogéneos de alta resolución, eliminando la necesidad de alineación y registro.

Con objeto de demostrar el concepto de generación de color estructural con una tinta individual, se fabricaron estructuras de varios colores mediante el procedimiento descrito anteriormente. La imagen del microscopio óptico de reflexión (FIG. 2(a)) y los correspondientes datos de espectro (FIG. 2(c)) de cada microestructura muestran cambios

- 25 graduales de color de rojo a azul, a medida que se incrementa gradualmente la fuerza aplicada del campo magnético. Este incremento gradual en el campo magnético externo induce el incremento de la fuerza de atracción entre el momento dipolar magnético inducido de cristales fotónicos, incrementando de ese modo la distancia entre las partículas en una cadena. De acuerdo con la teoría de difracción de Bragg, el espectro azul se desplaza como resultado del descenso gradual en la distancia entre las partículas. Vale la pena anotar que este ajuste de los
- 30 colores de cristales fotónicos no sufre de histéresis y es muy reproducible debido a la naturaleza paramagnética de cristales fotónicos. Además, el amplio intervalo de ajuste que cubre la totalidad del espectro visible es debida a la gran fuerza de atracción magnética de la propiedad superparamagnética de cristales fotónicos así como de las fuerzas de repulsión con intensidad comparable. En este caso, la repulsión está compuesta por la fuerza electrostática relativamente débil pero de largo intervalo y la fuerza de solvatación relativamente grande pero de
- 35 corto intervalo, resultante de la capa de solvatación de etanol de los cristales fotónicos. Los colores de las correspondientes microestructuras mostradas en el microscopio de transmisión (FIG. 2(b)) son todos tipo marrón, el color intrínseco de la magnetita, que son bastante diferentes de los de la imagen del microscopio óptico de reflexión. Esta única diferencia entre la imagen de reflexión y la imagen de transmisión prueba además la formación de color estructural, cuyo mecanismo de coloración no se basa en la absorción de luz, como los pigmentos y colorantes
- 40 típicos. Dado que la estructura de cristal fotónico puede ser congelada dentro de la matriz polimérica, se confirmaron directamente las estructuras de cadena, que usualmente se desensamblan en solución después de la eliminación del campo magnético. Como se muestra en la FIG. 2(d), una imagen de microscopía por barrido electrónico (SEM) de la sección transversal tajada con microtomo de láser de la resina curada, revela que la difracción de color estructural no viene del arreglo periódico de las partículas en la cadena. Las estructuras abolladas del plano de
- 45 sección transversal tajado son las trazas de los cristales fotónicos ordenados. También, esto muestra que la fotopolimerización por OFML preserva la estructura original de cadena formada en la fase líquida.

Controlando el patrón de exposición a UV y la fuerza del campo magnético como se describió en la FIG. 1, puede apreciarse que puede producirse una generación de patrón de alta resolución de colores estructurales múltiples con diferentes geometrías y colores. La FIG. 2(e) muestra cuatro diferentes patrones de varios colores, y cada uno de

- 50 ellos es fabricado con cinco patrones de UV concéntricos bajo diferentes intensidades de campo magnético. Además, las microestructuras codificadas con barras compuestas por 16 tiras de color son fabricadas también mediante 16 exposiciones secuenciales (FIG. 2(f)). Puede apreciarse que no hay error de alineación, dado que no hay movimiento del sustrato durante la exposición. El ancho del código de barras es de sólo 10 μm, que muestra formación de patrón espacial de alta resolución de los colores estructurales. La ubicación espacial de un pequeño
- 55 rasgo de color estructural depende del tamaño de la unidad de difracción y resolución de la litografía. Dado que el tamaño de los CNCs (aproximadamente 170 nm) es más pequeño que la resolución de nuestro sistema óptico, la ubicación espacial del color estructural está determinada principalmente por la resolución del sistema óptico, que puede ser mejorada hasta el límite de resoluciones litográficas ópticas típicas³³. Las microestructuras heterogéneas a todo color de cualquier forma y color deseados son logradas fácilmente, como se muestra en las FIGS. 2(g)-2(i).

Para la ilustración detallada de una imagen, no sólo se requiere la producción de color estructural de profundidad de color individual como se muestra en la FIG. 2, sino también la modulación de escala de grises y mezcla de color, para ampliar la habilidad de la expresión de color. El esquema propuesto para la generación de color estructural puede ser combinado fácilmente con técnicas reprográficas bien desarrolladas tales como semitono y tramado^{34,35}, y

- 5 amplía la capacidad de expresión de color. La técnica reprográfica digital actual expresa escala de grises variando la densidad de los puntos en un píxel que es más pequeño que la resolución del ojo humano. De acuerdo con una realización de ejemplo, de manera análoga a la expresión tradicional de escala de grises, la intensidad total de reflexión puede ser modulada mediante el número de puntos de color, y presenta efectos similares a la escala de grises. Para la demostración de prueba de concepto, se generaron arreglos de 16 píxeles, y cada uno de ellos
- 10 consistía en puntos de 25µm×25µm, cuya configuración se basa en el patrón Bayer³⁴ (FIG. 3(a)). La intensidad de reflexión mostrada en la FIG. 3(b) verifica 16 distintos niveles de intensidad de correspondientes arreglos de píxel. Como un ejemplo de la modulación de intensidad de reflexión, como se muestra en la FIG. 3(c) se reprodujo una imagen de monotono de 4 bit de Mona Lisa, una pintura italiana del siglo 16 de Leonardo da Vinci. La intensidad de reflexión de cada píxel es modulada variando la densidad de puntos con 16 niveles.
- 15 Aparte de la modulación de intensidad de reflexión, puede lograrse la mezcla espacial de color mediante distribución paralela de los puntos de color. Los arreglos cuantizados de puntos compuestos por diferentes colores pueden ser vistos como un color mixto individual, cuando su tamaño está por debajo de la resolución del ojo humano. Para demostrar la mezcla espacial de color del color estructural, se fabricó un arreglo de 16 píxeles (FIG. 3(d)), y cada píxel está compuesto por 16 puntos de 2 o 3 colores diferentes. El espectro de píxel mixto de color (FIG. 3(e))
- 20 muestra que la suma simple de los dos espectros de diferente color da como resultado el espectro total de reflexión, suministrando la mezcla espacial de los diferentes colores estructurales. Puede apreciarse que este esquema de mezcla espacial simple de color estructural existe en la naturaleza. Una mariposa de Indonesia, *Papilo Palinurus*, muestra color verde en sus alas, lo cual es el resultado de la mezcla espacial de azul y amarillo coloreados estructuralmente². Siguiendo el esquema de mezcla espacial de color, como se muestra en la FIG. 3(f), se reprodujo
- 25 artificialmente una mariposa, *Papilo Palinurus*, mediante mezcla de bioimitación de colores estructurales a partir de los creados por pequeños puntos de cristales fotónicos fijos en diferentes colores. La magnificación del área impresa del ala en FIG. 3(f) muestra diferentes puntos de color, y cada uno de los cuales tiene un tamaño de 16.7 x 16.7µm² y bien por debajo de la resolución regular el ojo humano, de modo que pueden verse puntos distribuidos espacialmente, como un color mixto individual. La mezcla espacial de color hace posible ampliar el intervalo de avpresión del color estructural. Puede apreciarse que con la técnica descrita puede alcanzarse una posibilidad realizable de impresión de color estructural con la resolución fina.

Explotando la capacidad de formación de patrón preciso de color y forma con un material individual, la producción de colores estructurales no está limitada a la estructura fija sobre el sustrato, sino que puede ser expandida a las microestructuras que flotan libremente en un ambiente de microfluidos, como partículas codificadas en color y forma.

- 35 En el campo de la química analítica y la biociencia, los ensayos multiplicados en ambientes de microfluidos han atraído mucha atención, debido a su capacidad de discriminación con alto rendimiento, para descubrimiento de medicamentos y levantamiento de perfil de expresión de genes, con precisa capacidad de control de un pequeño volumen de reactivos. Se han reportado diferentes técnicas para generar partículas codificadas, tales como puntos de cuantos de semiconductor^{36, 37}, códigos de barra metálicos³⁸, y partículas codificadas con puntos³⁹. En contraste
- 40 con el caso de codificación de puntos de cuantos, donde se requiere carga precisa de puntos de cuantos de diferentes tamaños para producir diferentes partículas codificadas, la codificación con la invención tiene como ventaja la codificación simultánea de forma y color, en un paso individual usando un material individual en un ambiente de microfluidos.
- En canales de microfluidos hechos de sustratos de vidrio recubiertos con polidimetilsiloxano (PDMS) y PDMS, en 45 virtud de una capa lubricante de oxígeno, las micropartículas generadas por fotopolimerización por radicales libres pueden moverse a lo largo de la corriente de flujo, sin adherirse a las paredes del canal⁴⁰. Usando esta propiedad, pueden generarse diferentes partículas codificadas en color y forma, bajo distintos niveles de intensidad de campo magnético con luz de UV que tiene patrón, usando OFML (FIG. 4(a)-4(c)). Para demostrar el concepto, se inyectó la resina líquida curable que contiene cristales fotónicos dentro del canal de microfluidos, y se generaron
- 50 micropartículas mediante fotopolimerización *in situ*, guiada por luz UV que tiene patrón, bajo diferentes campos magnéticos (FIGS. 4(d)-4(e)). Las partículas codificadas son capturadas en las anclas de PDMS y la resina líquida remanente es retirada por lavado con solución de monómero de PEG-DA. Las morfologías de estas estructuras no están restringidas a forma poligonal regular, sino que pueden ser diseñadas para cualquier forma deseada como se muestra en la FIG. 4. Las partículas heterogéneas codificadas incrustadas con pequeños puntos de color fueron
- 55 generadas mediante exposición secuencial a UV, bajo diferentes campos magnéticos (FIG. 4(f)). La expresión de código gráfico, similar al patrón mostrado en la FIG. 2, es ilimitada debido a la flexibilidad en el control de colores y formas.

Puede apreciarse que de acuerdo con una realización de ejemplo, se ha demostrado una generación de patrón de alta resolución de colores estructurales múltiples, mediante un material individual, en el cual el color es ajustable

magnéticamente y puede ser fijado litográficamente. El material versátil es desarrollado mediante ensamble magnético de cristales fotónicos superparamagnéticos dentro de estructuras ordenadas de tipo cadena en resina fotocurable, a través de la interacción balanceada de fuerzas de atracción inducidas magnéticamente y las fuerzas de repulsión. Se desarrolla un proceso único para la inmovilización del color de cristales fotónicos, tomando ventaja

- 5 de la naturaleza instantánea del sistema OFML. Mediante la combinación de cristales fotónicos, resina curable y técnica de OFML, se han demostrado dos aplicaciones importantes en la impresión de patrón y codificación de micropartículas, todas basadas en el color estructural artificial de cristales fotónicos. La aproximación descrita representa una técnica novedosa de generación de patrón multicolor, que produce de manera conveniente patrones a todo color a partir de una tinta individual, en vez de usar varias cintas diferentes para diferentes colores. Puede
- 10 apreciarse que el sistema base de cristales fotónicos abre una puerta para el uso amplio de color estructural para diferentes aplicaciones potenciales, incluyendo materiales de diseño con color estructural, monitores de reflexión y ensayo bioanalítico.

Métodos

Material

30

45

- 15 De acuerdo con una realización de ejemplo, se usa la mezcla de tres fases de cristales fotónicos, líquido de solvatación y resina fotocurable. Los cristales fotónicos fueron sintetizados con base en protocolos previamente descritos²⁴, los cuales se dispersaron inicialmente en etanol. Los cristales fotónicos fueron recolectados mediante separación magnética, y dispersados nuevamente en resina fotocurable sin secarlos completamente del etanol. El etanol remanente es usado como un líquido de solvatación. De acuerdo con una realización, como la resina
- fotocurable se usó poli(etilen glicol) diacrilato (PEG-DA, Sigma-Aldrich, Mn=258) con 5 % en peso de fotoiniciador (2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, Sigma-Aldrich). Puede apreciarse que otras resinas fotocurables pueden incluir triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (ETPTA), diferentes pesos moleculares (Mw: 258, 575, 700) de PEG-DA, 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), metilmetacrilato (MMA), acrilamida (AAm), aliamina (AM) y combinaciones de ellos o cualquier otro material capaz de ser convertido de líquido a sólido mediante exposición a energía de ciertas
- 25 longitudes de onda. De modo alternativo, puede usarse cualquier material capaz de ser convertido de líquido a sólido mediante exposición a temperatura, energía u otros factores.

Se sometieron a agitación con vortex mezclas de cristales fotónicos y resina fotocurable, por 5 min. Para la impresión de color estructural, se fabricó lámina de vidrio recubierta con capa de PEG, mediante deposición de poli(etilen glicol) diacrilato (PEG-DA, Sigma-Aldrich, Mn=258) con 5 % en peso de fotoiniciador (2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona), y se realizó fotopolimerización con luz UV. Para la codificación de partículas, se generó canal de microfluido usando el método basado en litografía suave estándar. Se usó canal de microfluido con la altura de

Ajuste de inmovilización

40µm.

De acuerdo con una realización de ejemplo, se usó un imán permanente de NdFeB (Neodimio hierro boro), para 35 generar campo magnético, el cual estaba unido a la platina vertical del microscopio. Para el control dinámico del campo magnético, se usó un electroimán acoplado al controlador de voltaje. El ajuste de fotopolimerización usado en este trabajo se basó en el sistema litográfico sin máscara de optofluido³¹. El patrón de exposición de luz UV fue controlado mediante arreglo digital de microespejo (DMD, Texas Instrument) sincronizado con el electroimán, patrón de DMD y exposición de UV.

40 Caracterización óptica

Se consiguieron micrografías ópticas mediante cámara (DP71, Olympus) con dispositivo acoplado de carga de color verdadero (CCD) que está alineada directamente con el microscopio (IX71, Olympus) invertido. Los datos de espectro fueron conseguidos mediante espectrómetro (Acton, Princeton Instrument) que estaba conectado al microscopio invertido (Eclipse Ti, Nikon). Se usó obturador de detención de campo incorporado al espectrómetro, para aislar la señal óptica del ruido de fondo y otras partículas adyacentes. Las FIG. 3(c) y FIG. 3(f) fueron obtenidas con la cámara digital (IXUS 870 IS, Canon) disponible comercialmente.

Microesferas magnetocromáticas

De acuerdo con una realización de ejemplo, se relaciona con un método para la formación de microesferas magnetocromáticas, y más particularmente con un método para la formación de microesferas magnetocromáticas 50 mediante un ensamble magnético simultáneo y proceso de curado por UV de un sistema de emulsión conformado por partículas coloidales superparamagnéticas de Fe₃O₄@SiO₂, que se organizan a sí mismas en estructuras ordenadas dentro de las gotas de emulsión de resina curable por UV.

Los materiales de cristal fotónico con propiedad de brecha de banda que responden a estímulos externos tienen

aplicaciones importantes en biosensores y sensores químicos, pinturas y tintas de color, unidades de monitor que reflejan, filtros ópticos e interruptores, y muchos otros componentes ópticos activos. ⁴¹⁻⁴⁹Los cristales coloidales, que pueden ser producidos de manera conveniente mediante autoensamble de partículas coloidales uniformes, han sido particularmente útiles para hacer materiales fotónicos con respuesta, porque los componentes activos pueden ser

- 5 incorporados dentro de la red cristalina durante o después del proceso de ensamble. Por ello, la mayoría de la investigación en el campo se ha enfocado en el ajuste de las propiedades fotónicas de sistemas coloidales, a través de cambios en los índices de refracción, constantes de la red o simetría espacial de los arreglos coloidales, mediante la aplicación de estímulos externos tales como cambios químicos, variación de temperatura, fuerzas mecánicas, campos eléctricos o magnéticos o luz⁴⁶⁻⁶⁶. Sin embargo, el uso amplio de estos sistemas en aplicaciones prácticas es obstaculizado usualmente por procesos de fabricación lentos y complicados, limitada facilidad de ajuste,
- baja respuesta a estímulos externos y dificultad en la integración de dispositivos.

Dado que la brecha de banda fotónica es altamente dependiente del ángulo entre la luz incidente y los planos de red, una ruta alternativa para los materiales fotónicos ajustables es usar estímulos externos para cambiar la orientación de un cristal fotónico. Por facilidad de fabricación, operación y más amplias aplicaciones, es altamente

- 15 deseable que los cristales fotónicos puedan ser divididos en partes más pequeñas cuya orientación pueda ser controlada individual o colectivamente, según se requiera, usando estímulos externos. Las microesferas de cristal fotónico, o "bolas de ópalo", ha sido demostradas previamente por Velev et al. en varios trabajos pioneros, usando esferas de sílice o poliestireno monodispersas como los bloques constituyentes. ^{67,68} Sin embargo, los colores brillantes asociados con estas estructuras periódicas tridimensionales, no pueden ser ajustados debido a la carencia
- 20 de control sobre la orientación de las microesferas. Xia et al. han introducido componentes magnéticos dentro de un microcristal fotónico, de modo que su difracción pueda ser cambiada rotando la muestra, usando campos magnéticos externos⁶⁹. Sin embargo no se ha demostrado que se puedan sintetizar copias múltiples de tales microcristales fotónicos, alinearlos de modo sincrónico, y generar colectivamente señales uniformes de color.
- De acuerdo con ello, sería deseable tener un procedimiento de síntesis para la fabricación de microesferas sólidas,
 que contengan estructuras ordenadas de cristales fotónicos, que pueden ser llamadas microesferas magnetocromáticas. En esta memoria se suministra una realización de ejemplo para la creación de tales microesferas magnetocromáticas, en la que las partículas de núcleo-concha superparamagnéticas de Fe₃O₄@SiO₂ dispersas en gotas de emulsión, se organizan a sí mismas bajo la interacción balanceada de fuerzas de repulsión y atracción, para formar cadenas unidimensionales, cada una de las cuales contiene partículas organizadas periódicamente que difractan la luz visible y que despliegan colores que se ajustan con el campo. Adicionalmente, sería deseable tener un método y/o proceso que utilice polimerización de los oligómeros iniciada por UV en las gotas

de emulsión, para fijar las estructuras periódicas dentro de las microesferas y retener la propiedad de difracción.

De acuerdo con una realización de ejemplo, pueden fabricarse microesferas magnetocromáticas a través del ensamble instantáneo de cristales fotónicos superparamagnéticos dentro de gotas de emulsión de resina curable por UV, seguido por un proceso inmediato de curado por UV para polimerizar las gotas y fijar las estructuras ordenadas. Cuando se dispersan las gotas de líquido, las partículas de núcleo-concha superparamagnéticas de Fe₃O₄@SiO₂ se organizan a sí mismas bajo la interacción balanceada de fuerzas de repulsión y atracción, para formar cadenas unidimensionales, cada una de las cuales contiene partículas dispuesta periódicamente, que difractan la luz visible y

- despliegan colores que se ajustan con el campo. La polimerización iniciada por UV de los oligómeros de la resina, fija las estructuras periódicas dentro de las microesferas de gota y retiene la propiedad de difracción. Dado que las cadenas superparamagnéticas tienden a alinearse a sí mismas a lo largo de la dirección del campo, es muy conveniente controlar la orientación de tales microesferas fotónicas y de acuerdo con ello, sus colores de difracción, cambiando la orientación de la red de cristal respecto a la luz incidente, usando campos magnéticos. La excelente estabilidad junto con la capacidad de intercambiar rápidamente encendido/apagado la difracción mediante campos
- 45 magnéticos, hace el sistema adecuado para aplicaciones tales como despliegue de color, señalización y detección. De acuerdo con una realización de ejemplo, puede fabricarse una unidad de despliegue que tiene estados biestables encendido/apagado, incorporando las microesferas magnetocromáticas en una matriz que pueda intercambiar térmicamente entre fase sólida y fase líquida. la matriz puede ser una parafina de cadena larga, alcanos, ésteres, alcoholes primarios, polímeros no entrecruzados tales como polietileno, poli(óxido de etileno), polietilen-bloque-
- 50 poli(etilen glicol), y/o poliésteres o cualquier otro material capaz de ser convertido irreversiblemente de líquido a sólido.

Puede apreciarse que entre los estímulos externos potenciales, un campo magnético tiene como beneficios el control sin contacto, acción instantánea y fácil integración dentro de los dispositivos electrónicos, aunque ha sido usado sólo de manera limitada en el ensamble y ajuste de cristales coloidales, debido a la complicación de las fuerzas que están involucradas. ⁷⁰⁻⁷² De acuerdo con una realización de ejemplo, se ha desarrollado una serie de sistemas de cristales fotónicos ajustables magnéticamente, mediante el ensamble de partículas coloidales superparamagnéticas (SPM) uniformes en un medio líquido con diferentes polaridades. ⁷³⁻⁷⁷ Puede apreciarse que de acuerdo con una realización de ejemplo, el ensamble de tales cristales fotónicos incluye el establecimiento de un balance entre la atracción dipolar inducida magnéticamente y las repulsiones resultantes de la carga superficial u

otros factores estructurales, tales como el traslapamiento de las capas de solvatación. Este equilibrio dinámico ajustado finamente conduce al autoensamble de los coloides magnéticos en la forma de estructuras de cadena con periodicidad interna definida, a lo largo de la dirección del campo externo, y también hace rápido al sistema, respuesta óptica totalmente reversible a través del intervalo visible-infrarrojo cercano, cuando se manipula el campo magnético externo.

5

De acuerdo con una realización de ejemplo, se ha desarrollado un sistema fotónico que responde magnéticamente, en el que las microesferas de cristal fotónico, cuya orientación y en consecuencia su propiedad fotónica puede ser controlada fácilmente usando campos magnéticos externos. De acuerdo con una realización de ejemplo, la fabricación de microesferas involucra el ensamble instantáneo de cristales fotónicos dentro de gotas de emulsión de

- 10 resina curable por UV y luego un proceso de curado inmediato por UV para polimerizar las gotas y fijar las estructuras ordenadas. Puede apreciarse que, a diferencia de las "bolas de ópalo", cuya orientación no puede ser controlada, la fijación de cadenas de cristales fotónicos hace las microesferas magnéticamente "polarizadas" de modo que su orientación se torna completamente ajustable a medida que las cadenas de SPM tienden siempre a alinearse a lo largo de la dirección del campo externo. Adicionalmente, puede apreciarse que pueden fabricarse
- 15 múltiples copias de microesferas de cristal fotónico en un proceso individual. y su orientación puede ser ajustada de modo sincrónico para desplegar colectivamente un color uniforme. Puede apreciarse que el sistema de microesfera fotónica como está divulgado, no involucra el paso de ensamble de nanopartículas, y por ello tiene varias ventajas. Estas ventajas incluyen estabilidad de largo plazo de la respuesta óptica, tolerancia mejorada a las variaciones ambientales, tales como fuerza iónica y carácter hidrófobo del solvente, y mayor conveniencia para la incorporación
- dentro de muchas matrices líquidas o sólidas, sin la necesidad de complicada modificación de superficie. Por 20 ejemplo, de acuerdo con una realización de ejemplo, puede apreciarse que las microesferas magnetocromáticas pueden ser incorporadas dentro de una matriz que puede cambiar de manera reversible entre fases líquida y sólida, para producir un sistema de desplieque intercambiable de color cuya información de color puede ser intercambiada "encendido" y "apagado" muchas veces mediante un campo magnético aplicado.
- 25 El procedimiento de síntesis de microesferas magnetocromáticas de acuerdo con una realización es ilustrado en la FIG. 5(a). como se muestra en la FIG. 5(a), las partículas SPM de óxido de hierro magnético o magnetita (γ-Fe₂O₃ o Fe₃O₄) son recubiertas primero con una delgada capa de sílice (es decir un medio) para obtener buena capacidad de dispersión y cierta repulsión de solvatación en la solución curable (o fotocurable). Puede apreciarse que, aparte de sílice, podrían usarse titania (dióxido de titanio) y algunos polímeros tales como poliestireno y polimetilmetacrilato, en
- 30 lugar de la necesaria modificación posterior de superficie. El espesor del recubrimiento de sílice puede ser controlado, controlando la cantidad de precursores de silano o el catalizador. El control del espesor de la sílice puede ser hallado en publicaciones previas: (1) Ge, J. and Yin. Y., "Magnetically Tunable Colloidal Photonic Structures in Alkanol Solutions", Adv. Mater., 2008, 20, 3485-3491. (2) Yin, Y.; Lu, Y.; Sun, Y. and Xia, Y., "Silver Nanowires Can Be Directly Coated with Amorphous Silica to Generate Well-Controlled Coaxial Nanocables of 35 Silver/Silica", Nano Lett. 2002, 2, 427-430.
- Las partículas SPM de Fe₃O₄ recubiertas con sílice pueden dispersarse en una resina líquida curable con UV, que contiene preferiblemente principalmente oligómeros de polietileneglicol diacrilato (PEGDA) y una cantidad traza de fotoiniciador 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA). Puede apreciarse que pueden usarse otras resinas fotocurables adecuadas, incluyendo pero sin limitarse a triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (ETPTA), y/o 40 polietileneglicol diacrilato (PEGDA) de diferentes pesos moleculares (es decir, M_w: 258, 575, 700), 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), metilmetacrilato (MMA), acrilamida (AAm), aliamina (AM) y/o cualquier combinación de ellos. De modo alternativo, puede usarse cualquier medio capaz de ser convertido de líquido a sólido, tal que se fijan dentro de él las estructuras ordenadas de cristales fotónicos.
- Entonces se dispersa la mezcla de Fe₃O₄/PEGDA en un solvente viscoso no polar (o líquido inmiscible) tal como 45 aceite de silicona o aceite mineral, bajo agitación mecánica, lo cual conduce a la formación de una emulsión. puede apreciarse que, aparte de aceite de silicona o aceite mineral, el líquido inmiscible puede ser aceite de parafina o cualquier aceite líquido inmiscible con la solución curable, y con apropiada densidad y carácter inerte para polimerizar.
- Mediante la aplicación de un campo magnético externo, las partículas SPM se ensamblan a sí mismas en 50 estructuras ordenadas dentro de las gotas de emulsión, cuando la atracción inducida magnéticamente alcanza un balance con las interacciones de repulsión incluyendo fuerzas electrostáticas y de solvatación. ⁷⁶ De acuerdo con una realización de ejemplo, una iluminación inmediata con UV de 365 nm polimeriza rápidamente los oligómeros de PEGDA, para transformar las gotas de emulsión en microesferas sólidas de polímero, y al mismo tiempo fijar de manera permanente las estructuras SPM periódicas. 78 Puede apreciarse que con este sistema puede usarse
- 55 cualquier ajuste adecuado de fotolitografía con luz UV, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 240 nm (DUV) a 365 nm (línea I) para fijar las estructuras fotónicas en la resina (alineador o escalador típico). Adicionalmente, la generación tradicional de patrón con rayo definido de máscara, requiere usualmente movimiento mecánico de la máscara física, de modo que inevitablemente se incorpora cualquier error de alineación. Sin

embargo, la litografía sin máscara propuesta tiene la capacidad de generar patrón de alta resolución sobre la litografía con las fotomáscaras físicas.

De acuerdo con una realización de ejemplo, pueden obtenerse microesferas con diferentes colores, controlando la periodicidad del ensamble de SPM mediante la variación del campo magnético externo durante el proceso de curado

- 5 con UV. Puede apreciarse que, debido a la naturaleza de intervalo corto de la fuerza de solvatación, el intervalo de color que puede ser producido a partir de una mezcla individual de Fe₃O₄/PEGDA, puede ser limitado. ⁷⁶ Sin embargo, de acuerdo con una realización de ejemplo, con objeto de producir microesferas con colores muy diferentes, tales como rojo y azul, pueden usarse partículas de Fe₃O₄ con diferentes tamaños iniciales o con recubrimientos de SiO₂ de diferentes espesores. De acuerdo con una realización de ejemplo, el diámetro de las microesferas está típicamente, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 µm a 300 µm, y más
- preferiblemente aproximadamente 10 µm a 100 µm, dependiendo del tipo de aceite y la velocidad de agitación mecánica.
- De acuerdo con una realización de ejemplo, las microesferas son preferiblemente mayores que 10 micrómetros (μm), las cuales presentarán un color consistente, al que contribuyen principalmente las estructuras fotónicas de
 cadena recta dentro de la microesfera. Sin embargo, puede apreciarse que pueden usarse las microesferas menores que 10 μm. Una vez hechas uniformemente en tamaño, puede apreciarse que cada una de las microesferas deberían desplegar el mismo color con capacidad de ajuste magnético.
- La fijación de las partículas SPM periódicas en la matriz de polímero curado puede ser verificada mediante inspección de una sección que se corta de una muestra a lo largo de la dirección de la cadena. Como se muestra en la imagen de microscopía de barrido de electrones (SEM) en la FIG. 5(b), las cadenas paralelas de partícula con separación regular entre las partículas pueden ser observadas fácilmente, suministrando soporte directo del ordenamiento unidimensional de las partículas SPM propuesto en estudios previos. ^{72,75,77} De acuerdo con una realización de ejemplo, dado que el corte no es estrictamente a lo largo de la división de la cadena, usualmente parte de la cadena está incorporada dentro del polímero y parte de ella ha sido pelada, dejando atrás cavidades regulares. Puede apreciarse que la separación entre cadenas adyacentes está típicamente en el orden de unos
- 25 regulares. Puede apreciarse que la separación entre cadenas adyacentes está típicamente en el orden de unos pocos micrómetros, debido a la fuerte repulsión entre las cadenas, inducida por el campo externo.⁷⁵

La difracción de las microesferas dispersas en un líquido puede ser intercambiada convenientemente entre los estados "encendido" y "apagado", usando el campo magnético externo, como se muestra en las ilustraciones esquemáticas e imágenes de microscopía óptica en la FIG. 5(c). En un campo vertical, las cadenas de partícula

- 30 están hechas de modo que su difracción se torna "encendido" y el color correspondiente puede ser observado desde arriba. Cada punto verde brillante en la imagen de microscopía óptica, representa realmente una cadena de partícula alineada verticalmente. Por el contrario, cuando el campo cambia a modo horizontal, las microesferas son forzadas a rotar 90° para acostar las cadenas de partícula, de modo que la difracción se torna apagada y las microesferas muestran el color marrón nativo de óxido de hierro. Puede apreciarse que las cadenas de partícula pueden ser
- 35 observadas directamente mediante inspección cuidadosa de las microesferas a través del microscopio óptico. La rotación de microesferas es instantánea, y sincronizada con el movimiento anual de campos externos, como se soporta por los videos en la información suplementaria.

Dependiendo de la dirección del campo magnético externo, las cadenas de partícula pueden ser suspendidas en cualquier etapa intermedia entre los estados encendido/apagado con un ángulo (θ) de inclinación específico. De acuerdo con una realización de ejemplo, la dependencia de longitud de onda (λ) de pico de difracción e intensidad sobre el ángulo (θ) de inclinación usando un microscopio óptico acoplado con un espectrómetro, es mostrada en la FIG. 6. Mientras el campo magnético es ajustado dentro del plano construido por la luz incidente y luz dispersa de retorno, la difracción de una microesfera aislada es registrada de modo correspondiente por el espectrómetro, como se muestra esquemáticamente en la FIG. 5(a). Puede apreciarse que el pico de difracción se desplaza hacia el azul

- 45 con decreciente intensidad, cuando la dirección del campo magnético es manipulada alejándose del bisector angular de luz incidente y luz dispersa de retorno ($\theta \approx 14.5^{\circ}$). La FIG. 5(b) muestra los espectros y correspondientes imágenes de microscopía cuando el ángulo θ es inclinado de +10° a -30°. Tal cambio en la posición e intensidad del pico de difracción se asemeja cercanamente a las características de un cristal fotónico unidimensional de Bragg, como lo prueba la muy cercana coincidencia entre los resultados experimentales y las simulaciones teóricas. Más
- 50 allá de -30°, la intensidad de la difracción es muy baja de modo que el estado fotónico de la microesfera puede ser considerado prácticamente como "apagado". La FIG. 7 demuestra el intercambio completo encendido/apagado de microesferas magnetocromáticas que originalmente difractan luz azul, verde y roja. Estas microesferas son sintetizadas partiendo con partículas SPM con promedios de diámetro de 127, 154, 197 nm. Puede apreciarse que mediante mezcla de microesferas RGB (rojo, verde y azul) en diferentes relaciones, puede producirse un gran número de colores que pueden ser percibidos colectivamente por los ojos humanos.

De acuerdo con una realización de ejemplo, el promedio de tamaño de las microesferas puede ser controlado usando el proceso de dispersión simple a través de la elección del tipo de aceite y la velocidad de agitación

mecánica. Puede apreciarse que están disponibles varios métodos, incluyendo aquellos que usan dispositivos de microfluido, para producir microgotas monodispersas.⁷⁹⁻⁸³ En general, el uso de agitación de alta velocidad y aceites viscosos conduce a la formación de gotas de emulsión más pequeñas. Las microesferas preparadas en aceites minerales tienen promedios de diámetro superiores a 50 µm, y aquellas preparadas en aceites de silicona tienen promedios de diámetro inferiores a 30 µm.

5

10

35

La FIG. 8(a) muestra una serie de imágenes de microscopía óptica de campo oscuro de microesferas con diferente tamaño, seleccionadas de las muestras hechas usando la misma mezcla Fe₃O₄/PEGDA, pero con aceite mineral o aceite de silicona como la fase continua. Los campos externos verticales son aplicados de manera que estas microesferas están todas en el estado "encendido". Las microesferas más grandes que 10 µm que contienen cadenas de partícula con separaciones tales que reflejan la luz roja, despliegan todas el color rojo esperado, lo cual viene de la difracción de una pluralidad de cadenas de partícula alineadas verticalmente. Los puntos rojos brillantes, que contribuyen a la producción total de color rojo, pueden ser observados claramente dentro de las microesferas

- cuando se les toma una imagen con mayor magnificación. Sin embargo, en el caso de microesferas de 10 μm y más pequeñas que contienen cadenas de partícula con separación similar, pueden observarse pocos puntos rojos en el
 centro. En vez de ello, la contribución de la difracción del borde al color total de las microesferas aumenta gradualmente, con un progresivo desplazamiento al azul desde naranja a amarillo y finalmente amarillo-verde a medida que se reduce el tamaño de la microesfera. Este fenómeno puede ser explicado por el comportamiento único de autoensamble de las partículas SPM en las gotas de PEGDA.
- Las FIGS. 8(b)-(d) muestran la vista desde arriba y vista lateral de imágenes SEM de las microesferas típicas, sugiriendo que las cadenas de partícula SPM están no sólo incorporadas dentro de las microesferas en la forma de cuerdas rectas, sino que también yacen sobre la superficie curvada a lo largo de la dirección longitudinal. El ensamble "curvo" de las partículas SPM sobre la superficie de las microesferas puede ser atribuido al efecto combinado del confinamiento esférico de las gotas de emulsión y la fuerza de repulsión fuerte inducida magnéticamente, perpendicular a la dirección del campo externo. Los ensambles de superficie curva pueden ser
- vistos como cadenas inclinadas desde la dirección vertical, con el grado de inclinación determinado por la curvatura de las microesferas. A medida que las microesferas se tornan más pequeñas, la curvatura se torna mayor y aumenta el ángulo de inclinación, conduciendo a un desplazamiento hacia el azul de la difracción. Adicionalmente, la mayor relación superficie a volumen de las microesferas más pequeñas puede incrementar también la relación entre las cadenas de superficie y las incorporadas, y finalmente cambiar el color total difractado de las esferas. Para microesferas más grandes que 10 µm, predomina el ensamble recto incorporado y la flexión del ensamble de
- superficies es pequeño, de modo que las microesferas muestran colores uniformes.

Se caracterizó la respuesta óptica de las microesferas al campo magnético externo, mediante el umbral de intercambio de fuerza de campo y frecuencia de intercambio, que describen la fuerza requerida de un campo magnético externo, para rotar las microesferas y describe la rapidez con que las microesferas responden a los cambios en el campo magnético, respectivamente. Primero, se usó una baja concentración de microesferas dispersas en un solvente líquido PEGDA con densidad coincidente, para medir el umbral de intercambio. La

- dispersión fue colocada en sándwich entre dos películas hidrófobas de vidrio, para evitar la adhesión al sustrato de vidrio. Con fuerza creciente del campo magnético, las microesferas fueron tornadas gradualmente a "encendido" y se tomaron fotografías digitales después de aproximadamente 5 segundos, de cada cambio en la fuerza del campo.
 40 La FIG. 9 muestra los diagramas estadísticos del porcentaje de microesferas (contado en área visible) que se han
- tornado "encendido" en un campo creciente para dos muestras con diferente carga de los materiales magnéticos. A partir de los diagramas se grafican también las curvas acumulativas correspondientes. Se ha encontrado que la carga de los materiales magnéticos en las microesferas, y no el tamaño de la esfera, es uno de los factores que determina el umbral de intercambio de la fuerza del campo. Para microesferas con baja carga magnética (8 mg de
- 45 Fe₃O₄/mL de PEGDA), 80% de ellas puede ser tornado a encendida en un campo magnético de aproximadamente 180 Gauss; mientras para microesferas que contienen más partículas SPM (16 mg de Fe₃O₄/mL de PEGDA), sólo se requiere un campo magnético de 100 Gauss para tornar encendidas el mismo número de esferas.

El intercambio de difracción podría ser logrado rápidamente (es decir menos que aproximadamente 1 segundo (< 1 s)) en un campo magnético suficientemente fuerte. La frecuencia de conversión de las microesferas fue medida con una plataforma de prueba construida con una fuente de luz halógena, un espectrómetro y una unidad de imán rotativa con motor DC. El disco rotativo con imanes en posición NS y SN alternativamente, producirán un campo magnético periódico vertical (1100-1200 Gauss) y horizontal (300-400 Gauss), cuya frecuencia puede ser controlada simplemente mediante la velocidad de rotación del disco.

La FIG. 10 muestra la difracción de microesferas en un campo magnético alternante vertical/horizontal de 1.22 y 3.33 Hz, demostrando que las microesferas fotónicas pueden ser rotadas rápidamente. Puede notarse que la amplitud de rotación desciende gradualmente con el aumento en la frecuencia de conversión, debido primariamente a la fuerza de campo horizontal relativamente débil. Adicionalmente, puede apreciarse que cuando la frecuencia es mayor que aproximadamente 7 Hz, la rotación de las microesferas no puede alcanzar la variación de campo externo,

de modo que simplemente parecen vibrar alrededor del estado vertical y la difracción permanece encendida todo el tiempo. De acuerdo con una realización de ejemplo, la frecuencia de intercambio puede ser mejorada adicionalmente, cuando las microesferas están dispersas en un solvente menos viscoso o ajustadas en campos magnéticos con mayores fortalezas.

5 De acuerdo con una realización de ejemplo, la incorporación de cristales fotónicos dentro de microesferas permite el ajuste de la propiedad fotónica mediante el simple control de la orientación de la esfera, haciéndolo muy conveniente para crear estados biestables que son requeridos para una pluralidad de aplicaciones tales como monitores. Por ejemplo, un sistema de despliegue a color intercambiable simple, en el cual la información de color pueda ser reescrita muchas veces, mediante el campo magnético. La idea básica es crear estados biestables incorporando las microesferas dentro de una matriz que pueda ser intercambiada entre los estados líquido y sólido.

De acuerdo con una realización de ejemplo, los hidrocarburos de cadena larga y polímeros de cadena corta, tales como parafina y poli(etilen glicol), tienen puntos de fusión ligeramente superiores a la temperatura ambiente. Cuando se calienta, el material de la matriz funde, permitiendo el despliegue de colores mediante la alineación de las microesferas, usando campos magnéticos. Cuando se enfría el sistema a temperatura ambiente, la matriz solidifica y

- 15 la orientación de las microesferas es congelada de modo que la información de color permanece por largo tiempo sin necesidad de energía adicional. Puede apreciarse que un campo magnético externo no puede alterar su color una vez está fija la orientación de las microesferas por la matriz. Sin embargo, el nuevo calentamiento de los materiales de matriz, borrará el color particular, al hacer aleatoria la orientación de las microesferas o mediante reorientación magnética de las microesferas hasta un estado completamente "apagado".
- 20 La FIG. 11 muestra tres ejemplos de tales monitores fabricados mediante incorporación de las microesferas en películas de polietilen glicol (PEG, M_w=1500), que pueden ser fundidas a aproximadamente 46°C. la comparación de fotografías digitales y espectros de reflexión, demuestran claramente dos estados de difracción estables a temperatura ambiente, sugiriendo las posibles aplicaciones de tales sistemas como unidades de despliegue de color, económicas y que pueden ser reescritas.
- Puede apreciarse que las microesferas magnetocromáticas pueden ser preparadas a través de un proceso simultáneo de ensamble magnético y curado por UV en un sistema de emulsión. De acuerdo con una realización de ejemplo, las partículas coloidales superparamagnéticas de Fe₃O₄@SiO₂ se organizan a sí mismas en estructuras ordenadas dentro de gotas de emulsión de resina curable por UV, seguido por un proceso inmediato de curado por UV para polimerizar las gotas y fijar las estructuras ordenadas. Adicionalmente, puede apreciarse que mediante
- 30 rotación de las microesferas, puede controlarse la orientación de las cadenas magnética, y mediante ello los colores de difracción. Adicionalmente, usando el proceso puede fabricarse una pluralidad de copias de las microesferas, y puede ser ajustado mediante campos externos para desplegar colectivamente colores uniformes. La excelente estabilidad, buena compatibilidad con el medio de dispersión y la capacidad de intercambio rápido de encendido/apagado de la difracción por campos magnéticos, hacen también el sistema adecuado para aplicaciones tales como monitores de color, señalización, biodetección y detección química, y detección de campo magnético.

De acuerdo con una realización de ejemplo, a medida que aumenta el tamaño de la partícula de magnetita, el color se desplaza al rojo (o la longitud de onda de difracción aumenta). A medida que aumenta el espesor del recubrimiento de sílice, el color se desplaza al rojo (o la longitud de onda de difracción aumenta). A medida que aumenta la fuerza del campo magnético, el color se desplaza al azul (o la longitud de onda de difracción disminuye).

- 40 Sin embargo, puede apreciarse que el color o la longitud de onda de difracción están determinados no solamente por el tamaño de partícula de magnetita, el recubrimiento de sílice (o medio de recubrimiento), y fuerza del campo magnético, sino también por muchos otros parámetros tales como naturaleza química de la resina, la carga superficial de la superficie de la partícula, y los aditivos.
- De acuerdo con una realización de ejemplo, la relación de los colores (rojo, verde y azul) con los tres parámetros (tamaño de la partícula de magnetita, espesor del recubrimiento de sílice, fuerza del campo magnético) es como sigue, a medida que el tamaño total de los coloides de Fe₃O₄/SiO₂ aumenta desde aproximadamente 120 nm a 200 nm, el color se desplaza del azul al rojo. A medida que aumenta la fuerza del campo magnético, el color se desplazaría al azul. De acuerdo con una realización de ejemplo, preferiblemente el campo magnético está en el intervalo de aproximadamente 100 Gauss a aproximadamente 400 Gauss. Puede apreciarse también que con mayor cantidad de contenido magnético dentro del material compuesto, que se define como densidad magnética, o

contenido magnético (Fe₃O₄), se requiere menor campo magnético para rotar las microesferas.

55

De acuerdo con una realización de ejemplo, el método y sistemas divulgados aquí, pueden incorporarse microesferas dentro de un dispositivo de despliegue en el que pueden manipularse localmente muy pequeños cuantos de microesferas, para cambiar el color o para crear color encendido-apagado usando un actuador micromagnético integrado, para producir flujo magnético local en el área desde varios a decenas de micrómetros. Por ejemplo, los métodos y dispositivos de ejemplo para microesferas de actuación incluyen aquellos descritos en

15

Chong H. Ahn y Mark G. Allen, A Fully Integrated Micromagnetic Actuator With A Multilevel Meander Magnetic Core, en "Solid-State Sensor and Actuator Workshop, 1992. 5th Technical Digest., IEEE", 1992, página 14-18; y Yae Yeong Park; Han, S.H.; Allen, M.G., Batch-fabricated microinductors with electroplated magnetically anisotropic and laminated alloy cores, IEEE Transactions on Magnetics, 1999, 35, 4291-4300; (3) J. Park, S. Han, W. Taylor, and M.

5 Allen, "Fully integrated micromachined inductors with electroplated anisotropic magnetic cores," en IEEE 13th Applied Power Electron. Conf. Anaheim, CA, 1998, divulgan ejemplos de dispositivos a microescala.

De acuerdo con otra realización, puede apreciarse que las estructuras ordenadas en las micromagnetoesferas están compuestas de cadenas ID paralelas de cristales de magnetita, estando determinada su separación por el balance de las fuerzas de atracción y repulsión, que a su vez están afectadas por el campo magnético externo. Adicionalmente, puede apreciarse que los colores exhibidos por los cristales de magnetita en solución o fijos, son creados por las estructuras ordenadas descritas anteriormente (cadenas 1D).

Se entenderá que la descripción precedente es de las realizaciones preferidas, y por ello es simplemente representativa del artículo y métodos de manufactura del mismo. puede apreciarse que a la luz de las enseñanzas anteriores, muchas variaciones y modificaciones de las diferentes realizaciones serán fácilmente evidentes para aquellos expertos en la técnica. de acuerdo con ello, pueden hacerse las realizaciones de ejemplo, así como realizaciones alternativas, sin apartarse del alcance de los artículos y métodos como se exponen en las

Referencias

reivindicaciones anexas.

10

15

30

1. Srinivasarao, M. Nano-Optics in the Biological World: Beetles, Butterflies, Birds, and Moths. Chem. Rev. 99, 1935-1961 (1999).

2. Vukusic, P., Sambles, J. R. & Lawrence, C. R. Colour mixing in wing scales of a butterfly. Nature 404, 457 (2000).

3. Parker, A. R., McPhedran, R. C., Mckenzie, D. R., Botten, L. C. & Nicorovici, N. P. Aphrodite's iridescence. Nature 409, 36-37 (2001).

4. Kinoshita, S., Yoshioka, S. & Kawagoe, K. Mechanisms of structural colour in the Morpho butterfly: cooperation of regularity and irregularity in an iridescent scale. Proc. R. Soc. B 269,1417-1421 (2002).

5. Zi, J. et al. Coloration strategies in peacock feathers. PNAS 100, 12576-12578 (2003).

6. Potyrailo, R. A. et al. Morpho butterfly wing scales demonstrate highly selective vapour response. Nature Photonics 1, 123-128 (2007).

7. Braun, P. V. et al. Epitaxial growth of high dielectric contrast three-dimensional photonic crystals. Adv. Mater 13, 721-724 (2001).

8. Lee, S., Yi, G. & Yang, S. High-speed fabrication of patterned colloidal photonic structures in centrifugal microfluidic chips. Lab chip 6, 1171-1177 (2006).

9. Lu, Y., Yin, Y., Gates B. & Xia, Y. Growth of large crystals of monodispersed spherical colloids in fluidic cells fabricated using non-photolithographic methods. Langmuir 17, 6344-6350 (2001).

35 10. Holgado, M. et al. Electrophoretic deposition to control artificial opal growth. Langmuir 15, 4701-4704 (1999).

11. Jiang, P., Bertone, J. F., Hwang, K. S. & Colvin, V. L. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. Chem. Mater. 11, 2132-2140 (1999).

12. Velev, O. D., Lenhoff, A. M. & Kaler, E. W. A class of microstructured particles through colloidal crystallization. Science 287, 2240-2243 (2000).

40 13. Vlasov, Y. A., Bo, X., Sturm, J. C. & Norris, D. J. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. Nature 414, 289-293 (2001).

14. Gu, Z., Fujishima, A. & Sato, O. Fabrication of high-quality opal films with controllable thickness. Chem. Mater 14, 760-765 (2002).

15. Fudouzi, H. & Xia, Y. Colloidal crystals with tunable colors and their use as photonic papers. Langmuir 19, 9653-9660 (2003).

16. Prevo, B. G. & Velev, O. D. Controlled, rapid deposition of structured coatings from micro- and nanoparticle suspensions. Langmuir 20, 2099-2107 (2004).

17. Masuda, Y., Itoh, T., Itoh, M. & Koumoto, K. Self-assembly patterning of colloidal crystals constructed from opal structure or NaCl structure. Langmuir 20, 5588-5592 (2004).

18. Wang, J. et al. Simple fabrication of full color colloidal crystal films with tough mechanical strength. Macromol. Chem. Phys. 207, 596-604 (2006).

5 19. Huang, J., Wang, X. & Wang, Z. L. Controlled replication of butterfly wings for achieving tunable photonic properties. Nano Letters 6, 2325-2331 (2006).

20. Saito, A., Yoshioka, S. & Kinoshita, S. Reproduction of the Morpho butterfly's blue: arbitration of contradicting factors. Proc. SPIE 5526, 188-194 (2004).

21. Wong, T., Gupta, M. C., Robins, B. & Levendusky, T. L. Color generation in butterfly wings and fabrication of such structures. Optics Letters 28, 2342-2344 (2003).

22. Watanabe, K. et al. Optical measurement and fabrication from a Morpho-butterfly-scale quasistructure by focused ion beam chemical vapor deposition. J. Vac. Sci. Technol. B 23, 570-574 (2005).

23. Ge, J., Hu, Y. & Yin, Y. Highly tunable superparamagnetic colloidal photonic crystals. Angew. Chem. Int. Ed. 46, 7428-7431 (2007).

15 24. Ge, J. & Yin, Y. Magnetically tunable colloidal photonic structures in alkanol solutions. Adv. Mater. 20, 3485-3491 (2008).

25. Furst, E. M. & Gast, A. P. Dynamics and lateral interactions of dipolar chains. Phys. Rev. E 62, 6916-6925 (2000).

26. Martin, J. E., Hill, K. M. & Tigges, C. P. Magnetic-field-induced optical transmittance in colloidal suspensions.
Phys. Rev. E 59, 5676-5692 (1999).

27. Raghavan, S. R., Walls, H. J. & Khan, S. A. Rheology of silica dispersions in organic liquids: new evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding. Langmuir 16, 7920-7930 (2000).

28. Kobayashi, M., Juillerat, F., Galletto, P., Bowen, P. & Borkovec, M. Aggregation and charging of colloidal silica particles: effect of particle Size. Langmuir 21, 5761-5769 (2005).

25 29. Dickstein, A. J., Erramilli, S., Goldstein, R. E., Jackson, D. P. & Langer, S. A. Labyrinthine pattern formation in magnetic fluids. Science 261, 1012-1015 (1993).

30. Panda, P. et al. Stop-flow lithography to generate cell-laden microgel particles. Lab Chip 8, 1056-1061 (2008).

31. Chung, S. E. et al. Optofluidic maskless lithography system for real-time synthesis of photopolymerized microstructures in microfluidic channels. Appl. Phys. Lett. 91, 041106 (2007).

30 32. Chung, S. E., Park, W., Shin, S., Lee, S. A. & Kwon, S. Guided and fluidic self-assembly of microstructures using railed microfluidic channels. Nature Materials 7, 581-587 (2008).

33. Ito, T. & Okazaki, S. Pushing the limits of lithography. Nature 406, 1027-1031 (2000).

34. Bayer, B. E. An optimum method for two-level rendition of continuoustone pictures. Proc. of IEEE Int'l Conf. on. Comm. 1, 26-11-26-15 (1973).

35. Ulichney, R. Digital Halftoning (MIT Press, Cambridge, MA, 1987).

36. Bruchez, M., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S. & Alivisatos, A. P. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. Science 281, 2013-2016 (1998).

37. Han, M., Gao, X., Su, J. Z. & Nie, S. Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules. Nature Biotechnology 19, 631-635 (2001).

40 38. Nicewarner-pena, S. R. et al. Submicrometer metallic barcodes. Science 294, 137-141(2001).

39. Pregibon, D. C., Toner, M. & Doyle, P. S. Multifunctional encoded particles for high-throughput biomolecule analysis. Science 315, 1393-1396 (2007).

40. Dendukuri, D., Pregibon, D. C., Collins, J., Hatton, T. A. & Doyle, P. S. Continuous-flow lithography for high-throughput microparticle synthesis. Nature Materials 5, 365-369 (2006).

41. Yablonovitch, E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. Phys. Rev. Lett. 58, 2059-2062 (1987).

42. Yablonovitch, E. Photonic Crystals: Semiconductors of Light. Sci. Am. 285, 47-55 (2001).

43. Norris, D.J. Photonic Crystals: A View of the Future. Nat. Mater. 6, 177-178 (2007).

5 44. Krauss, T.F. Photonic Crystals: Cavities without Leaks. Nat. Mater. 2, 777-778 (2003).

45. Akahane, Y., Asano, T., Song, B.-S. & Noda, S. High-Q Photonic Nanocavity in a Two-Dimensional Photonic Crystal. Nature 425, 944-947 (2003).

46. Arsenault, A.C., Puzzo, D.P., Manners, I. & Ozin, G.A. Photonic-crystal full-colour displays. Nat. Photon. 1, 468-472 (2007).

10 47. Barry, R.A. & Wiltzius, P. Humidity-Sensing Inverse Opal Hydrogels. Langmuir 22, 1369-1374 (2006).

48. Holtz, J.H. & Asher, S.A. Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials. Nature 389, 829-832 (1997).

49. Lee, K. & Asher, S.A. Photonic crystal chemical sensors: pH and ionic strength. J. Am. Chem. Soc. 122, 9534-9537 (2000).

15 50. Kuai, S.-L., Bader, G. & Ashrit, P.V. Tunable Electrochromic Photonic Crystals. Appl. Phys. Lett. 86, 221110 (2005).

51. Pevtsov, A.B. et al. Ultrafast stop band kinetics in a three-dimensional opal-VO2 photonic crystal controlled by a photoinduced semiconductor-metal phase transition. Phys. Rev. B 75, 153101 (2007).

52. Ji, Z. et al. Thermally tuning of the photonic band gap of SiO2 colloid-crystal infilled with ferroelectric BaTiO3. Appl. Phys. Lett. 78, 661-663 (2001).

53. Kang, D., Maclennan, J.E., Clark, N.A., Zakhidov, A.A. & Baughman, R.H. Electro-optic Behavior of Liquid-Crystal-Filled Silica Opal Photonic Crystals: Effect of Liquid-Crystal Alignment. Phys. Rev. Lett. 86, 4052-4055 (2001).

54. Leonard, S.W. et al. Tunable two-dimensional photonic crystals using liquid crystal infiltration. Phys. Rev. B 61, R2389-R2392 (2000).

55. Mach, P. et al. Switchable Bragg diffraction from liquid crystal in colloid-templated structures. J. Europhys. Lett. 58, 679-685 (2002).

56. Gu, Z.Z., Fujishima, A. & Sato, O. Photochemically Tunable Colloidal Crystals. J. Am. Chem. Soc. 122, 12387-12388 (2000).

30 57. Sumioka, K., Kayashima, H. & Tsutsui, T. Tuning the Optical Properties of Inverse Opal Photonic Crystals by Deformation. Adv. Mater. 14, 1284-1286 (2002).

58. Jeong, U. & Xia, Y. Photonic Crystals with Thermally Switchable Stop Bands Fabricated from Se@Ag2Se Spherical Colloids. Angew. Chem. Int. Ed. 44, 3099-3103 (2005).

59. Fleischhaker, F. et al. Photochemically and Thermally Tunable Planar Defects in Colloidal Photonic Crystals. J.
35 Am. Chem. Soc. 127, 9318-9319 (2005).

60. Lumsdon, S.O., Kaler, E.W., Williams, J.P. & Velev, O.D. Dielectrophoretic assembly of oriented and switchable two-dimensional photonic crystals. Appl. Phys. Lett. 82, 949-951 (2003).

61. Xia, J., Ying, Y. & Foulger, S.H. Electric-Field-Induced Rejection-Wavelength Tuning of Photonic-Bandgap Composites. Adv. Mater. 17, 2463-2467 (2005).

40 62. Kamenjicki Maurer, M., Lednev, I.K. & Asher, S.A. Photoswitchable Spirobenzopyran- Based Photochemically Controlled Photonic Crystals. Adv. Funct. Mater. 15, 1401-1406 (2005).

63. Snoswell, D.R.E. et al. Dynamic control of lattice spacing within colloidal crystals. New J. Phys. 11, 267 (2006).

64. Weissman, J.M., Sunkara, H.B., Tse, A.S. & Asher, S.A. Thermally Switchable Periodicities and Diffraction from Mesoscopically Ordered Materials. Science 274, 959-963 (1996).

65. Asher, S.A. et al. Photonic crystal carbohydrate sensors: Low ionic strength sugar sensing. J. Am. Chem. Soc. 125, 3322-3329 (2003).

66. Arsenault, A.C., Míguez, H., Kitaev, V., Ozin, G.A. & Manners, I. A Polychromic, Fast Response Metallopolymer Gel Photonic Crystal with Solvent and Redox Tunability: A Step Towards Photonic Ink (P-Ink). Adv. Mater. 15, 503-507 (2003).

67. Velev, O.D., Lenhoff, A.M. & Kaler, E.W. A Class of Microstructured Particles Through Colloidal Crystallization. Science 287, 2240-2243 (2000).

68. Rastogi, V. et al. Synthesis of Light-Diffracting Assemblies from Microspheres and Nanoparticles in Droplets on a Superhydrophobic Surface. Adv. Mater. 20, 4263-4268 (2008).

10 69. Gates, B. & Xia, Y. Photonic Crystals That Can Be Addressed with an External Magnetic Field. Adv. Mater. 13, 1605-1608 (2001).

70. Xu, X., Friedman, G., Humfeld, K.D., Majetich, S.A. & Asher, S.A. Superparamagnetic Photonic Crystals. Adv. Mater. 13, 1681-1684 (2001).

71. Xu, X., Friedman, G., Humfeld, K.D., Majetich, S.A. & Asher, S.A. Synthesis and Utilization of Monodisperse
 Superparamagnetic Colloidal Particles for Magnetically Controllable Photonic Crystals. Chem. Mater. 14, 1249-1256 (2002).

72. Calderon, F.L., Stora, T., Mondain Monval, O., Poulin, P. & Bibette, J. Direct measurement of colloidal forces. Phys. Rev. Lett. 72, 2959-2962 (1994).

73. Ge, J., He, L., Goebl, J. & Yin, Y. Assembly of Magnetically Tunable Photonic Crystals in Nonpolar Solvents. J.
20 Am. Chem. Soc. 131, 3484-3486 (2009).

74. Ge, J., Hu, Y. & Yin, Y. Highly Tunable Superparamagnetic Colloidal Photonic Crystals. Angew. Chem. Int. Ed. 46, 7428-7431 (2007).

75. Ge, J., Hu, Y., Zhang, T., Huynh, T. & Yin, Y. Self-Assembly and Field-Responsive Optical Diffractions of Superparamagnetic Colloids. Langmuir 24, 3671-3680 (2008).

25 76. Ge, J. & Yin, Y. Magnetically Tunable Colloidal Photonic Structures in Alkanol Solutions. Adv. Mater. 20, 3485-3491 (2008).

77. Ge, J. & Yin, Y. Magnetically Responsive Colloidal Photonic Crystals. J. Mater. Chem. 18, 5041-5045 (2008).

78. Chung, S.E. et al. Optofluidic maskless lithography system for real-time synthesis of photopolymerized microstructures in microfluidic channels. Appl. Phys. Lett. 91 (2007).

30 79. Anna, S.L., Bontoux, N. & Stone, H.A. Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels. Appl. Phys. Lett. 82, 364-366 (2003).

80. Link, D.R., Anna, S.L., Weitz, D.A. & Stone, H.A. Geometrically Mediated Breakup of Drops in Microfluidic Devices. Phys. Rev. Lett. 92, 054503 (2004).

81. Thorsen, T., Roberts, R.W., Arnold, F.H. & Quake, S.R. Dynamic Pattern Formation in a Vesicle-Generating Microfluidic Device. Phys. Rev. Lett. 86, 4163 (2001).

82. Xu, Q. & Nakajima, M. The generation of highly monodisperse droplets through the breakup of hydrodynamically focused microthread in a microfluidic device. Appl. Phys. Lett. 85, 3726 (2004).

83. Xu, J.H., Li, S.W., Tan, J., Wang, Y.J. & Luo, G.S. Preparation of highly monodisperse droplet in a T-junction microfluidic device. AIChE J. 52, 3005-3010 (2006).

40

5

REIVINDICACIONES

1. Un método para la creación de materiales coloreados, que comprende estructuras ordenadas dentro de microesferas magnetocromáticas, en el que el método comprende:

recubrimiento de una pluralidad de nanocristales de magnetita con un medio de superficie;

5 dispersión de la pluralidad de nanocristales de magnetita recubiertos en una solución curable por (UV);

colocación de los nanocristales de magnetita y la solución curable por UV en una solución inmiscible para formar una emulsión;

exposición de la emulsión a un campo magnético externo, el cual alinea los nanocristales de magnetita recubiertos, en cadenas unidimensionales dentro de las gotas de emulsión dentro de la solución curable;

10 curado de las gotas de emulsión dentro de la solución curable, dentro de microesferas magnetocromáticas que contienen cadenas paralelas de cristales, mediante exposición de la solución curable a una fuente de iluminación UV;

en el que el paso de exposición de la solución curable a la fuente de iluminación UV fija las estructuras ordenadas dentro de las microesferas;

15 inmersión de las microesferas en una matriz que puede cambiar de fase, en la que la matriz que puede cambiar de fase tiene una fase líquida y una fase sólida; y

conversión de la matriz que puede cambiar de fase desde la fase líquida hasta la fase sólida, fijando así la orientación de las microesferas dentro de la fase sólida de la matriz que puede cambiar de fase.

 El método de la reivindicación 1, en el que cuando la matriz es la fase líquida, comprende además ajuste de un ángulo del campo magnético externo para cambiar una orientación de las microesferas, y en el que la orientación de las microesferas está fija cuando la matriz va a la fase sólida.

3. El método de la reivindicación 1, en el que el medio de superficie es sílice, o en el que el medio de superficie es titania (óxido de titanio), poliestireno y/o polimetilmetacrilato; y

en el que la solución curable es polietileneglicol diacrilato (PEGDA) y un fotoinhibidor 2,2-dimetoxi-2fenilacetofenona (DMPA), o en el que la solución curable es triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (ETPTA), y/o polietileneglicol diacrilato (PEGDA) de diferentes pesos moleculares (por ejemplo, M_w: 258, 575, y 700).

4. El método de la reivindicación 1, en el que el líquido inmiscible es un solvente viscoso no polar, o en el que el líquido inmiscible es aceite mineral, aceite de silicona y/o aceite de parafina.

5. El método de la reivindicación 2, en el que la matriz que puede cambiar de fase es una película de polietilen glicol
 (PEG), o en el que la matriz que puede cambiar de fase es parafina, alcanos de cadena larga, ésteres, alcoholes primarios y/o un polímero no entrecruzado tal como polietileno, poli(óxido de etileno), polietileno-bloque-poli(etilen glicol) y/o poliésteres.

6. Una composición magnetocromática formada por cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición es usada para un despliegue de color, o en la que la composición es usada para señalización, o en las
35 que las composición es usada para detección biológica y química, o en la que la composición es usada para detección de campo magnético.

7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5 que comprende:

un ensamble magnético simultáneo y proceso de curado por UV de un sistema de emulsión comprendido por partículas coloidales superparamagnéticas de Fe₃O₄@SiO₂, que se organizan a sí mismas en estructuras ordenadas dentro de gotas en emulsión de resina curable por UV, en el que las estructuras ordenadas se fijan mediante un proceso de curado inmediato por UV, para polimerizar las gotas; y

opcionalmente que comprende además la rotación de las microesferas usando un campo magnético externo para cambiar la orientación de las cadenas magnéticas y de ese modo los colores de difracción de las microesferas.

8. El método de la reivindicación 1, en el que la pluralidad de nanocristales de magnetita recubiertos con un medio
de superficie, son partículas coloidales superparamagnéticas de Fe₃O₄@SiO₂.

9. El método de la reivindicación 1, en el que la matriz que puede cambiar de fase puede ser intercambiada de

manera reversible entre la fase líquida y la fase sólida.

10. El método de la reivindicación 1, en el que el diámetro de las microesferas está en un intervalo de 10 μm a 100 $\mu m.$

5



FIG. 1



FIG. 2



FIG. 3







FIG. 4



FIG. 5





FIG. 7

ES 2 781 572 T3



FIG. 8

ES 2 781 572 T3





ES 2 781 572 T3



FIG. 11