



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2012/03/06
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2013/09/13
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2019/09/17
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2014/09/05
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2012/050462
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2012/120234
(30) Priorité/Priority: 2011/03/07 (FR11 51828)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C09K 11/07* (2006.01),
A61B 5/117 (2016.01), *C07D 257/08* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
PRETE, COSIMO, FR;
AUDEBERT, PIERRE, FR;
GALMICHE, LAURENT, FR;
CLEMENCE, ALLAIN, FR

(73) Propriétaires/Owners:
CRIME SCENE TECHNOLOGY, FR;
ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE-CNRS-, FR

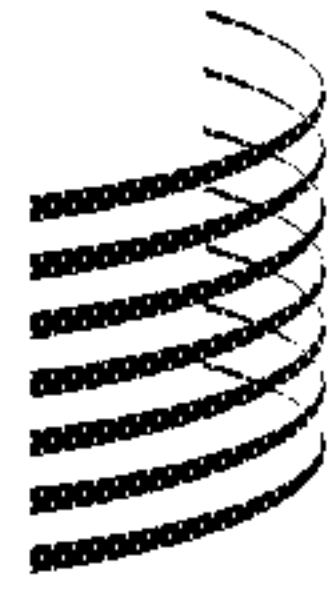
(74) Agent: LAVERY, DE BILLY, LLP

(54) Titre : TROUSSE DE REVELATION COMPRENANT UN AGENT FLUORESCENT ET UN CYANOACRYLATE,
PROCEDE DE CO-FUMIGATION D'UN AGENT FLUORESCENT ET D'UN CYANOACRYLATE
(54) Title: EXPOSURE KIT INCLUDING A FLUORESCENT AGENT AND A CYANOACRYLATE, AND METHOD FOR
THE CO-FUMIGATION OF A FLUORESCENT AGENT AND A CYANOACRYLATE

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention porte sur une trousse de révélation comprenant (A) un cyanoacrylate et (B) un agent fluorescent présentant un poids moléculaire inférieur à 400 g. mol⁻¹, une température de sublimation inférieure à 200 °C, et un coefficient d'extinction inférieur à 2950 L. mol⁻¹.cm⁻¹; sur un procédé comprenant la co-fumigation d'un cyanoacrylate (A) et d'un agent fluorescent (B); ainsi que sur un procédé de révélation de traces sur un support mettant en œuvre le procédé de co-fumigation.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
13 septembre 2012 (13.09.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/120234 A1(51) Classification internationale des brevets :
A61B 5/117 (2006.01) *C07D 257/08* (2006.01)
C07D 403/04 (2006.01)8531 CNRS Ecole Normale Supérieure de Cachan, 61,
avenue du Président Wilson, F-94235 Cachan Cédex (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/050462(74) Mandataires : **TOUATI, Catherine** et al.; Cabinet Plasse-
raud, 52 rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).(22) Date de dépôt international :
6 mars 2012 (06.03.2012)(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
11 51828 7 mars 2011 (07.03.2011) FR(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) :
CRIME SCENE TECHNOLOGY [FR/FR]; 2b 21 allée
du Cercle, F-59650 Villeneuve D'ascq (FR). **ECOLE
NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN** [FR/FR]; 61,
av. du Président Wilson, F-94230 Cachan (FR). **CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE -
CNRS** - [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **PRETE, Co-
simo** [FR/FR]; 2B / 21 Allée du Cercle, F-59650 Ville-
neuve D'ascq (FR). **AUDEBERT, Pierre** [FR/FR]; c/o
PPSM UMR 8531 CNRS Ecole Normale Supérieure de
Cachan, 61, avenue du Président Wilson, F-94235 Cachan
Cédex (FR). **GALMICHE, Laurent** [FR/FR]; c/o PPSM
UMR 8531 CNRS Ecole Normale Supérieure de Cachan,
61, avenue du Président Wilson, F-94235 Cachan Cédex
(FR). **CLÉMENCE, Allain** [FR/FR]; c/o PPSM UMR

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*(54) Title : EXPOSURE KIT INCLUDING A FLUORESCENT AGENT AND A CYANOACRYLATE, AND METHOD FOR
THE CO-FUMIGATION OF A FLUORESCENT AGENT AND A CYANOACRYLATE(54) Titre : TROUSSE DE REVELATION COMPRENANT UN AGENT FLUORESCENT ET UN CYANOACRYLATE, PRO-
CEDE DE CO-FUMIGATION D'UN AGENT FLUORESCENT ET D'UN CYANOACRYLATE(57) Abstract : The present invention relates to a exposure kit including (A) a cyanoacrylate and (B) a fluorescent agent having a
molecular weight of less than 400 g.mol⁻¹, a sublimation temperature of less than 200 °C, and a coefficient of extinction of less than
2950 L. mol⁻¹.cm⁻¹, to a method including the co-fumigation of a cyanoacrylate (A) and a fluorescent agent (B), as well as to a me-
thod for exposing traces on a substrate implementing the co-fumigation method.(57) Abrégé : La présente invention porte sur une trousse de révélation comprenant (A) un cyanoacrylate et (B) un agent fluorescent
présentant un poids moléculaire inférieur à 400 g. mol⁻¹, une température de sublimation inférieure à 200 °C, et un coefficient d'ex-
tinction inférieur à 2950 L. mol⁻¹.cm⁻¹; sur un procédé comprenant la co-fumigation d'un cyanoacrylate (A) et d'un agent fluorescent
(B); ainsi que sur un procédé de révélation de traces sur un support mettant en œuvre le procédé de co-fumigation.

WO 2012/120234 A1

TROUSSE DE REVELATION COMPRENANT UN AGENT FLUORESCENT ET UN CYANOACRYLATE, PROCEDE DE CO-FUMIGATION D'UN AGENT FLUORESCENT ET D'UN CYANOACRYLATE

L'invention concerne une trousse de révélation comprenant un agent fluorescent
5 et un cyanoacrylate, un procédé de co-fumigation d'un agent fluorescent et d'un
cyanoacrylate et l'utilisation de ce procédé pour la révélation de traces, notamment de
traces papillaires.

Les traces papillaires sont un des outils les plus efficaces pour l'identification des
personnes lors d'enquêtes criminelles. Les traces papillaires peuvent être classées en
10 trois catégories : les traces visibles, les traces moulées et les traces latentes. Lors de
l'analyse d'une scène de crime, les enquêteurs cherchent à obtenir des copies portables
et pérennes des traces papillaires, en procédant par exemple à une photographie de
celles-ci. Les traces visibles peuvent être photographiées directement et les traces
moulées peuvent être également photographiées sous certaines conditions d'éclairage.

15 Les traces latentes sont les plus nombreuses et les plus difficiles à traiter. En
effet, elles sont peu visibles, voire invisibles à la lumière directe et il faut donc les faire
apparaître au moyen de divers procédés, en augmentant le contraste entre elles et le
support. Elles sont produites par le dépôt d'un mélange complexe d'humeurs naturelles
sécrétées par trois types de glandes : les glandes sudoripares eccrines et apocrines et
20 les glandes sébacées. Les glandes sudoripares produisent la sueur et sont réparties sur
l'ensemble du corps. Les surfaces palmaires et plantaires de la peau sont exclusivement
liées à des glandes eccrines dont les sécrétions sont évacuées par des pores situés sur
le sommet des crêtes papillaires. Ces sécrétions sont composées de matières
inorganiques telles que : eau (98%), chlorures, sulfates, phosphates, ammoniacque et
25 ions métalliques. Elles comprennent aussi des matières organiques telles que : acides
aminés, acide urique, acide lactique, urée, sucres, créatinine et choline. Les traces
latentes sont donc à l'origine produites par le dépôt de sueur provenant de glandes
eccrines. Elles sont souvent contaminées par les graisses provenant des glandes
sébacées : le fait de se toucher le visage entraîne un mélange de sueur et de graisses à
30 la surface des mains.

Les techniques de révélation ciblent donc les constituants produits par les
glandes eccrines (notamment l'eau, les acides aminés et les chlorures), mais également
les matières grasses présentes par contamination.

L'utilisation des cyanoacrylates pour la révélation des traces papillaires est un procédé universellement utilisé par les forces de l'ordre. C'est une technique simple d'exécution et particulièrement efficace. Les cyanoacrylates sont une famille de molécules utilisées habituellement comme colles et souvent connus sous le nom de Superglue® ou Cyanolite®. Dans ce procédé, les cyanoacrylates entrent dans une réaction de polymérisation nucléophile. Tout site ou espèce suffisamment riche en électrons peut jouer le rôle du nucléophile initiateur de la réaction de polymérisation. En particulier, l'eau ou encore les fonctions -COOH des acides gras peuvent jouer ce rôle. Cette réaction de polymérisation permet notamment au cyanoacrylate de révéler des traces latentes au premier rang desquelles les empreintes papillaires. Cette réaction se fait par sublimation ou fumigation du cyanoacrylate. Les molécules de vapeurs provenant du cyanoacrylate se combinent aux dépôts sudoraux pour former une chaîne chimique (réaction de polymérisation) qui permet de colorer les crêtes des traces en blanc tout en les fixant. Cette technique est employée efficacement pour fixer les traces présentes sur la plupart des supports non poreux ou semi poreux, et plus particulièrement les plastiques souples ou rigides, les métaux, le verre, les bois vernis, peints ou glacés...

La principale limite de la technique de fumigation de cyanoacrylate est liée à la couleur blanche de la révélation. Le contraste entre la trace révélée et le support sur lequel est présente cette trace n'est pas toujours suffisant. Pour renforcer le contraste, la solution d'usage consiste à utiliser un éclairage rasant, à appliquer une poudre dactyloscopique ou encore un colorant après révélation. Une combinaison de plusieurs techniques est donc nécessaire pour obtenir un résultat satisfaisant. L'emploi de colorants, sous forme de poudres ou de solutions, présente l'avantage de s'adapter aux configurations rencontrées : la nature du colorant, sa couleur peuvent être choisie dans une gamme assez large afin de permettre une coloration optimale de la trace et un contraste performant. Malheureusement, nombre de ces procédés dégradent l'ADN, interdisant leur emploi avant la recherche de matériel biologique, et n'offre pas toujours une solution satisfaisante (limite technique, temps, coût...).

Ainsi, les solutions habituellement préconisées ne sont pas toutes compatibles avec des examens ultérieurs que pourraient subir la trace ou le support sur lequel elle est déposée, et aucune ne permet de résoudre efficacement le problème de la résolution de traces pour l'ensemble des cas pratiques rencontrés, notamment quelque soit le support sur lequel est déposée la trace ou quelque soient les examens ultérieurs.

Les présents inventeurs, ont trouvé de façon inattendue et surprenante que les différents problèmes liés aux techniques antérieures pouvaient être résolus grâce à

l'utilisation d'une trousse de révélation comprenant un agent fluorescent et un cyanoacrylate.

Ainsi la présente invention porte sur une trousse de révélation comprenant un agent fluorescent et un cyanoacrylate, un procédé de co-fumigation d'un agent fluorescent et d'un cyanoacrylate et l'utilisation de ce procédé pour la révélation de traces, notamment de traces papillaires.

Selon un premier objet, l'invention a pour objet une trousse de révélation comprenant :

- (A) au moins un cyanoacrylate; et
- (B) un agent fluorescent présentant un poids moléculaire inférieur à 400 g.mol^{-1} , de préférence de 100 à 300 g.mol^{-1} , plus préférentiellement de 130 à 250 g.mol^{-1} ; une température de sublimation inférieure à 200°C , de préférence de 50 à 150°C , plus préférentiellement de 60°C à 120°C ; et un coefficient d'extinction inférieur à $2950 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, de préférence de 200 à $2950 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, plus préférentiellement de 1000 à $2950 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Par « trousse de révélation » on entend un article comprenant les éléments (A) et (B), ceux-ci pouvant être sous forme séparée, sous forme d'un prémélange à diluer ou d'un mélange prêt à l'emploi.

Dans un mode de réalisation particulier, l'invention porte également sur une composition comprenant (A) au moins un cyanoacrylate et (B) un agent fluorescent présentant un poids moléculaire inférieur à 400 g.mol^{-1} , de préférence de 100 à 300 g.mol^{-1} , plus préférentiellement de 130 à 250 g.mol^{-1} ; une température de sublimation inférieure à 200°C , de préférence de 50 à 150°C , plus préférentiellement de 60°C à 120°C ; et un coefficient d'extinction inférieur à $2950 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, de préférence de 200 à $2950 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, plus préférentiellement de 500 à $2950 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. La composition selon l'invention peut comprendre un solvant.

La température de sublimation est déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG). La rampe de température utilisée est de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

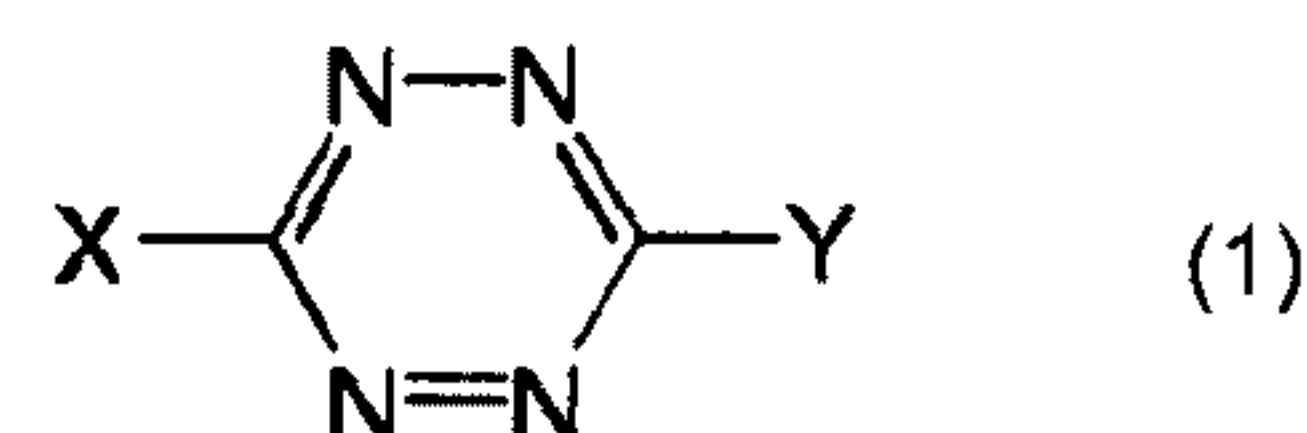
Le coefficient d'extinction molaire est défini comme le rapport entre l'absorptivité et la concentration d'une entité chimique absorbante dans un milieu donné, par exemple le dichlorométhane, (exprimé en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et est déterminé par spectroscopie d'absorption UV-Visible, de 250 à 800 nm , (mesure de l'absorbance de solutions de concentrations connues dans des cuves de trajet optique connus).

Avantageusement, l'agent fluorescent présente une brillance supérieure à $200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, de préférence de 250 à $4000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. La brillance est définie comme le produit du coefficient d'extinction molaire à la longueur d'excitation choisie par le rendement quantique de fluorescence; le coefficient d'extinction molaire étant

déterminé par spectroscopie d'absorption UV-Visible, de 250 à 800 nm, et le rendement quantique de fluorescence étant déterminé par spectroscopie d'émission de fluorescence, selon les protocoles usuels connus de l'homme de l'art. Le rendement quantique de fluorescence du composé fluorescent étudié est déterminé en comparant
 5 l'intensité de fluorescence d'une solution de ce composé à l'intensité de fluorescence d'une solution isoabsorbante d'un fluorophore de référence (de rendement quantique connu). L'intensité de fluorescence du composé fluorescent étudié est déterminée à partir d'une solution de ce composé dans le dichlorométhane et la longueur d'onde d'excitation est choisie de façon à ce que, à cette longueur d'onde donnée, l'absorption
 10 dudit composé à étudier est supérieure ou égale à 10% de son maximum d'absorption sur un spectre d'absorption UV-visible. L'intensité de fluorescence du fluorophore de référence est déterminée à la même longueur d'onde donnée à partir d'une solution du fluorophore de référence dans le solvant pour lequel il est référencé. Les solutions du composé à étudier et du fluorophore de référence doivent être isoabsorbantes, c'est-à-
 15 dire que les concentrations sont ajustées de façon à ce que les deux solutions présentent une absorption équivalente à la longueur d'onde d'excitation donnée.

Avantageusement, l'agent fluorescent est un agent fluorescent organique. Par agent fluorescent organique au sens de la présente invention, on entend toute molécule organique présentant en tant que telle des propriétés fluorescentes. Cela exclut par
 20 exemple les matériaux inorganiques et les chélates inorganiques ou organiques, tels que les chélates de lanthanide, de thorium ou d'yttrium.

Dans un mode de réalisation particulier, l'agent fluorescent est au moins une tétrazine de formule 1 :



dans laquelle X et Y représentent chacun indépendamment:

- 25 - un groupe électroattracteur non-ionique, pouvant être substitué par un groupe polymérisable,
 - un groupe aziridine, éventuellement substitué par alkyle ou aryle;
 X et Y ne pouvant pas représenter un groupe amino ou tout autre groupement lié au cycle tétrazine par un atome d'azote, autre que ledit groupe aziridine; et
 30 X et Y ne pouvant pas représenter un groupe thio ou tout autre groupement lié au cycle tétrazine par un atome de soufre.

Selon une réalisation spécifique, X et Y représentent chacun indépendamment:

- un halogène, azide, cyano ou –OR où R est alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle, aryle ou époxyalkyle, ou
- un groupe aziridine, éventuellement substituée par alkyle ou aryle;

5 X et Y ne pouvant pas représenter un groupe amino ou tout autre groupement lié au cycle tétrazine par un atome d'azote, autre que ledit groupe aziridine; et

X et Y ne pouvant pas représenter un groupe thio ou tout autre groupement lié au cycle tétrazine par un atome de soufre.

Selon une autre réalisation spécifique, X et Y représentent chacun indépendamment un

10 azide, cyano ou –OR où R est alcényle, alcynyle ou aryle;

X et Y ne pouvant pas représenter un groupe amino ou tout autre groupement lié au cycle tétrazine par un atome d'azote, autre que ledit groupe aziridine; et

X et Y ne pouvant pas représenter un groupe thio ou tout autre groupement lié au cycle tétrazine par un atome de soufre.

15 Par le terme « groupe électroattracteur non ionique » au sens de la présente invention, on entend tout groupement ayant un effet inducteur attracteur d'électrons à l'exception des groupes ioniques, en particulier les halogènes et les groupes neutres

constitués à partir d'un hétéroatome bi- ou trivalent comme l'oxygène, notamment –O-A-R où A représente une liaison simple ou un alkylidyne en C₁-C₄ et R est alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle, aryle ou époxyalkyle.

5 Par le terme « halogène » au sens de la présente invention, on entend les atomes F, Cl, Br ou I, en particulier, F et Cl.

Par le terme « alkyle » au sens de la présente invention, on entend tout groupement alkyle linéaire ou branché, en particulier, les groupements alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone, notamment les groupes méthyle, éthyle, *n*-propyle, isopropyle ou isobutyle.

10 Par le terme « alcényle » au sens de la présente invention, on entend tout groupement alcényle comprenant au moins une double liaison, en particulier, les groupements alcényle contenant 2 à 6 atomes de carbone, notamment les groupes éthényle ou allyle.

15 Par le terme « alcynyle » au sens de la présente invention, on entend tout groupement alcynyle comprenant au moins une triple liaison, en particulier, les groupements alcynyle contenant 2 à 6 atomes de carbone, notamment les groupes éthyne et propargyle.

20 Par le terme « cycloalkyle » au sens de la présente invention, on entend tout groupement cycloalkyle, en particulier les groupements cycloalkyle monocycliques, bicycliques ou tricycliques, chaque cycle contenant 5 ou 6 atomes de carbone notamment les groupes cyclohexyle ou adamantyle.

25 Par les termes « aryle » (Ar) au sens de la présente invention on entend tout groupement aryle, en particulier les groupements aryle monocycliques, bicycliques ou tricycliques contenant 5 ou 6 atomes de carbone, notamment les groupes benzyle ou naphthalényle.

Par le terme « époxyalkyle » au sens de la présente invention, on entend tout groupement époxyalkyle, en particulier les groupements époxyalkyle contenant 2 à 6 atomes de carbone, notamment les groupes 2,3-époxypropyle ou 3,4-époxybutyle.

30 Par le terme « alkylidyne en C₁-C₄ » au sens de la présente invention, on entend tout groupement alkyle bivalent contenant 1 à 4 atomes de carbone, notamment les groupes –CH₂– et –(CH₂)₂–.

Par groupe "aziridine", on entend le groupe cyclique à trois chaînons –NC₂H₄. Les carbones de ce groupes pouvant être substitués par un groupe alkyle ou aryle.

35 Par "groupe polymérisable" au sens de la présente invention, on entend un groupe possédant une double liaison, une triple liaison ou un hétérocycle.

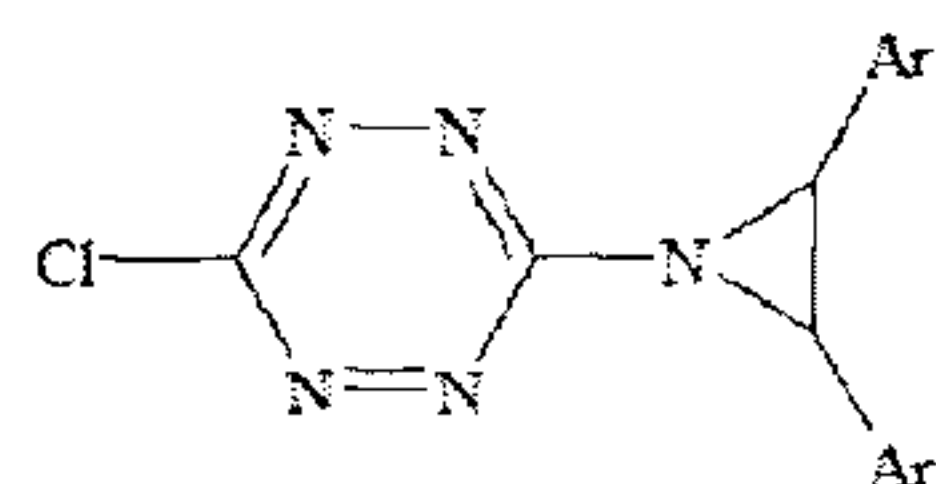
Selon un mode de réalisation particulier, X et Y sont choisis indépendamment dans le groupe constitué de halogène, azoture, cyano et –O-A-R où A représente une

liaison simple ou un alkyldiyle en C₁-C₄, de préférence -CH₂-, et R est alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle, aryle ou époxyalkyle.

Selon un autre mode de réalisation particulier, X est choisi dans le groupe constitué de halogène, azoture, cyano et -O-A-R' où A représente une liaison simple ou un alkyldiyle en C₁-C₄, de préférence -CH₂-, et R' est alkyle, cycloalkyle ou aryle, et Y est -OR'' où R'' est alcényle, alcynyle ou époxyalkyle.

De manière avantageuse, chacun des substituants X et Y comprend au plus 12 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation particulier, l'agent fluorescent (B) est la
 10 3,6-dichloro-1,2,4,5-tétrazine, la 3-chloro-6-méthoxy-1,2,4,5-tétrazine,
 la 3-chloro-6-éthoxy-1,2,4,5-tétrazine, la 3,6-diméthoxy-1,2,4,5-tétrazine, la
 3-chloro-6-(prop-2-ényloxy)-1,2,4,5-tétrazine, la 3-chloro-6-(prop-2-ynyloxy)-
 1,2,4,5-tétrazine, la 3-chloro-6-(adamant-2-yloxy)-1,2,4,5-tétrazine, la 3-chloro-6-
 (adamant-1-ylméthoxy)-1,2,4,5-tétrazine, la 3-chloro-6-(naphtalène-1-yloxy)-1,2,4,5-
 15 tétrazine, la 3-chloro-6-(3-époxybutyloxy)-1,2,4,5-tétrazine, le composé de formule



, et un mélange de deux ou plus de ces tétrazines.

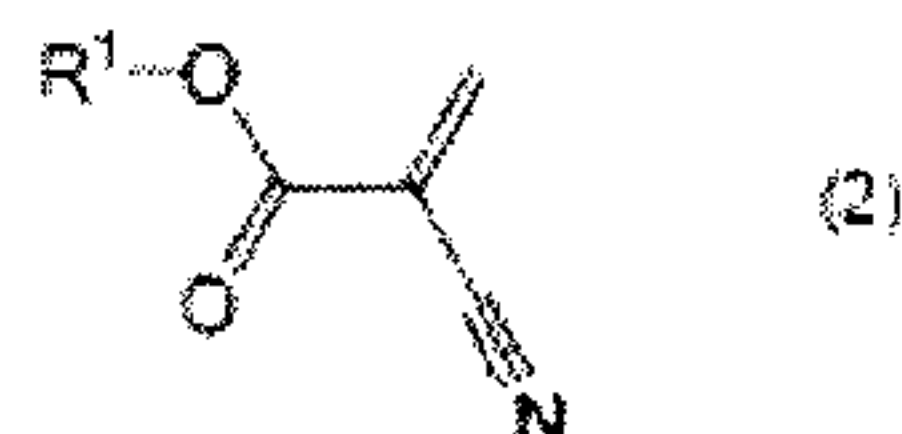
Le tableau 1 présente les caractéristiques de certains de ces composés :

Tableau 1

Composé	Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	Température de sublimation (°C)	Coefficient d'extinction [*] (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Brillance [*] (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
3,6-dichloro-1,2,4,5-tétrazine	150,95	76	1900	270
3-chloro-6-méthoxy-1,2,4,5-tétrazine	146,54	86	2905	1100
3-chloro-6-éthoxy-1,2,4,5-tétrazine	160,56	87	2900	780
3,6-diméthoxy-1,2,4,5-tétrazine	142,12	99	2935	320
3-chloro-6-(adamant-1-ylméthoxy)-1,2,4,5-tétrazine	280,75	138	2950	1180

mesuré dans le dichlorométhane

Le cyanoacrylate utilisé dans la trousse de révélation selon l'invention peut être tout cyanoacrylate communément connu et disponible commercialement pour une application en tant qu'adhésif instantané. En particulier, les cyanoacrylates pouvant être utilisés dans la trousse de révélation selon l'invention sont les cyanoacrylates de
 5 formule 2 :



dans laquelle R¹ est alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle ou aryle, R¹ étant éventuellement substitué par un halogène ou un groupe hydroxy. Par exemple, le cyanoacrylate est choisi dans le groupe constitué par le 2-cyanoacrylate de méthyle, le 2-cyanoacrylate d'éthyle, le 2-cyanoacrylate de propyle, le 2-cyanoacrylate de butyle, le
 10 2-cyanoacrylate d'allyle, le 2-cyanoacrylate de méthoxyéthyle, le 2-cyanoacrylate d'éthoxyéthyle, le 2-cyanoacrylate de 2-chloroéthyle, le 2-cyanoacrylate de cyclohexyle, le 2-cyanoacrylate d'éthoxycarbonylméthyle, le 2-cyanoacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

Les cyanoacrylates particulièrement préférés sont les cyanoacrylates présentant
 15 une faible viscosité. Selon un mode de réalisation particulier, le cyanoacrylate est choisi parmi les cyanoacrylates d'alkyle inférieur (alkyle en C1-C4), notamment le 2-cyanoacrylate d'éthyle ou le 2-cyanoacrylate de méthyle.

Les composés (A) et (B) peuvent être présents dans la trousse de révélation séparément ou sous la forme d'un mélange.

20 De façon avantageuse, lorsque l'agent fluorescent est la 3-chloro-6-méthoxy-1,2,4,5-tétrazine ou la 3-chloro-6-(prop-2-ynyloxy)-1,2,4,5-tétrazine, il est présent sous une forme séparée du cyanoacrylate, c'est-à-dire que les deux produits ne sont pas en contact l'un avec l'autre.

Selon un autre mode de réalisation, l'agent fluorescent et le cyanoacrylate sont
 25 en mélange, la trousse de révélation est alors une composition de révélation comprenant chacun des composés (A) et (B).

Ce mode de réalisation, est particulièrement adapté lorsque l'agent fluorescent est la 3-chloro-6-éthoxy-1,2,4,5-tétrazine. Selon un mode de réalisation avantageux, la composition de révélation comprend la 3-chloro-6-éthoxy-1,2,4,5-tétrazine et l'éthyl-2-
 30 cyanoacrylate.

Dans la trousse de révélation ou la composition de révélation, le ratio en poids des composés (A) et (B) est de 100 :1 à 500 :1. Dans une première alternative, le ratio

(A):(B) est de préférence de 200 :1 à 400 :1. Dans une deuxième alternative, le ratio (A):(B) est de préférence de 100 :1 à 200 :1.

Selon un autre aspect, l'invention porte sur un procédé de co-fumigation d'un cyanoacrylate (A) et d'un agent fluorescent (B) tels que définis ci-dessus.

5 Selon une réalisation plus spécifique, l'invention porte sur un procédé de co-fumigation d'un cyanoacrylate (A) et d'un agent fluorescent (B) tels que définis ci-dessus pour former un polymère fluorescent, et le dépôt sur une surface du polymère fluorescent ainsi formé.

10 Ce procédé permet de déposer une couche polymère fluorescente sur une surface.

 Ce procédé est unique du fait de la facilité de sublimation de l'agent fluorescent (B), notamment des tétrazines. En effet, du fait de leur température de sublimation relativement élevée, voire très élevée, les colorants organiques habituels sont dégradés lors de leur fumigation. Au contraire, l'agent fluorescent (B) selon l'invention présente
15 une température de sublimation relativement faible, caractéristique unique pour un colorant organique, qui est principalement due à leur faible poids moléculaire. Ainsi, il est possible d'effectuer la co-fumigation d'un ester de cyanoacrylate et de l'agent fluorescent selon l'invention sans que ce dernier soit dégradé.

20 Le cyanoacrylate (A) et l'agent fluorescent (B) mis en œuvre dans le procédé selon l'invention sont tels que définis ci-dessus en lien avec la trousse de révélation.

 Le procédé de co-fumigation selon l'invention comprend la fumigation simultanée du cyanoacrylate (A) et de l'agent fluorescent (B) et le dépôt sur une surface du polymère fluorescent ainsi formé.

Le procédé de co-fumigation est effectué dans des conditions telles qu'il permette la vaporisation ou la sublimation du cyanoacrylate (A) et de l'agent fluorescent (B) tout en évitant la dégradation de ces composés. La température de co-fumigation sera aisément déterminée par l'homme du métier en fonction des températures de vaporisation ou de sublimation du cyanoacrylate et de l'agent fluorescent utilisés. Des températures distinctes peuvent être mises en œuvre si besoin. Cependant, on préférera mettre en œuvre une tétrazine et un cyanoacrylate présentant des températures de sublimation ou de vaporisation compatibles, c'est-à-dire des températures de sublimation ou de vaporisation n'entraînant pas la décomposition de l'autre composé. Par exemple, la co-fumigation est effectuée entre 80 et 120°C. La durée de la co-fumigation est telle qu'elle permette le dépôt d'une couche polymère fluorescente sur la surface du support, en particulier sur les traces présentes sur le support. Typiquement, le temps de co-fumigation est supérieur à 5 min, de préférence il est compris entre 10 et 30 min. Le cyanoacrylate (A) et l'agent fluorescent (B) sont utilisés simultanément lors de la co-fumigation mais ils peuvent être présents sous forme de deux composés (A) et (B) séparés. Cependant, on préférera mettre en œuvre la co-fumigation à partir d'un mélange des composés (A) et (B). En effet, les dispositifs de fumigation courants ne possèdent souvent pas de moyens de chauffage permettant

une co-fumigation simultanée de deux composés séparés, qui plus est à des températures distinctes. De plus, Il est plus aisé de parvenir à une fumigation simultanée à partir d'un mélange qu'en réalisant une co-fumigation des composés pris séparément. Enfin, la co-fumigation des composés (A) et (B) à partir d'un mélange de ceux-ci permet d'obtenir un dépôt plus homogène. Il est néanmoins essentiel que, dans le cas d'une co-fumigation à partir d'un mélange des composés (A) et (B), ceux-ci aient une température de vaporisation ou de sublimation voisine, typiquement entre 80 et 120°C. Le ratio en poids entre la quantité de cyanoacrylate (A) et la quantité d'agent fluorescent (B) est compris entre 100 :1 et 500 :1, de préférence entre 100 :1 et 200 :1.

Ce procédé de co-fumigation provoque une réaction de polymérisation nucléophile qui est initiée par tout site ou espèce suffisamment riche en électrons. En particulier, l'eau peut jouer ce rôle. Ainsi, selon un mode de réalisation avantageux, le procédé selon l'invention est conduit dans une atmosphère humide, notamment avec un taux d'humidité de l'air ambiant d'au moins 70%, de préférence 80%. La facilité de mise en œuvre de ce procédé, ainsi que la tenue exceptionnelle du revêtement due aux propriétés d'adhérence bien connues des esters de cyanoacrylates en font un procédé de choix pour la réalisation de revêtements fluorescents résistants, en particulier pour des objets à géométrie complexe.

Du fait de la bonne qualité du dépôt réalisé et de sa fluorescence, le procédé de l'invention peut être mis en œuvre sur n'importe quel type de support, y compris des supports poreux. Ce procédé est donc applicable quelque soit le type de support, tel que les plastiques souples ou rigides, les métaux, le verre, les bois vernis, peints ou glacés, l'épiderme (peau).

Le procédé selon l'invention peut permettre la révélation de traces déposées sur un support, notamment de traces papillaires latentes. L'invention a donc également pour objet l'utilisation du procédé de co-fumigation décrit ci-dessus pour la révélation de traces, notamment de traces papillaires latentes sur un support. Ce procédé peut s'appliquer à différents échantillons constitués de supports de différente nature couramment prélevés sur les scènes de crime et comportant des traces papillaires latentes, par exemple des empreintes digitales et palmaires présentes sur des échantillons en verre (bouteille, lame mince de laboratoire), en plastique (sac poubelle, sac de congélation, cellophane, compact disc) ou pourvus d'une surface métallique (canette), ou encore à la scène de crime elle-même lorsqu'il s'agit d'un espace clos, par exemple une pièce.

Dans un mode de réalisation particulier, l'invention a pour objet un procédé de révélation de traces sur un support comprenant les étapes consistant à :

- présenter ledit support portant des traces à un dispositif comprenant des moyens de fumigation et contenant le au moins un cyanoacrylate (A) et l'agent fluorescent (B) tels que définis ci-dessus;
- co-fumiger le au moins un cyanoacrylate (A) et l'agent fluorescent (B) selon le procédé tel que défini ci-dessus à l'aide dudit dispositif de façon à obtenir un support fumigé; et
- soumettre ledit support fumigé à une lumière ultraviolette.

10 Dans un autre mode de réalisation particulier, l'invention a pour objet un procédé de révélation de traces sur un support comprenant les étapes consistant à :

- présenter ledit support portant des traces à un dispositif comprenant des moyens de fumigation et contenant le au moins un cyanoacrylate (A) et l'agent fluorescent (B) tels que définis ci-dessus;
- co-fumiger le au moins un cyanoacrylate (A) et l'agent fluorescent (B) pour former un polymère fluorescent, et déposer sur le support le polymère fluorescent ainsi formé à l'aide dudit dispositif de façon à obtenir un support fumigé; et
- soumettre ledit support fumigé à une lumière ultraviolette.

Avantageusement, le procédé de révélation de traces selon l'invention comprend les étapes consistant à :

- présenter ledit support portant des traces à un dispositif comprenant des moyens de fumigation et contenant un cyanoacrylate (A) et une tétrazine (B) de formule 1 telle que définie ci-dessus ;
- mettre en œuvre le procédé de co-fumigation tel que décrit ci-dessus par ledit dispositif de façon à obtenir un support fumigé;
- soumettre ledit support fumigé à une lumière ultraviolette.

5 Ce procédé de révélation peut être mis en œuvre par différents dispositifs comprenant des moyens de fumigation bien connus de l'homme du métier, notamment un dispositif de fumigation de laboratoire (tel qu'une cabine de fumigation du type UCV 1000 commercialisé par Foster&Freeman) pour l'analyse en laboratoire d'objets
10 5 recueillis sur les scène de crime, un dispositif de fumigation portatif (du type CyanoWand®) pour une analyse localisée sur une scène de crime, ou un dispositif de fumigation d'une pièce de bâtiment entière (du type SUPERFume® commercialisé par Foster&Freeman) pour l'analyse complète d'une scène de crime en intérieur. Le support peut être donc selon le cas un objet, une partie d'un objet ou d'une surface, ou une
10 10 pièce entière incluant toutes les cloisons, sol, plafond, menuiseries ou tout objet qui s'y trouverait.

Les traces peuvent être des traces papillaires latentes.

Le cyanoacrylate (A) et l'agent fluorescent (B) sont tels que définis précédemment en relation avec la trousse de révélation.

15 15 Avant de mettre en œuvre le procédé de co-fumigation, en particulier lorsque celui-ci est mis en œuvre dans une cabine de fumigation, l'atmosphère est humidifiée pour favoriser l'amorçage de la réaction de polymérisation nucléophile. De manière avantageuse, l'atmosphère est humidifiée de façon à atteindre un taux d'humidité d'au moins 70%, de préférence 80%.

20 20 La quantité de cyanoacrylate (A) et d'agent fluorescent (B) à utiliser pour le procédé de procédé de révélation de traces selon l'invention dépend de plusieurs

paramètres tels que le volume à fumer (par exemple le volume de la cabine de fumigation ou le la pièce à fumer), la durée du cycle de fumigation, le volume et la surface des objets soumis à la fumigation, ou le degré et la qualité de la révélation attendu.

5 La détection des traces par rayonnement ultraviolet se fait à une longueur d'ondes comprise entre 250 et 370 nm, de préférence aux alentours de 365 nm ou 312nm, à l'aide d'un éclairage adapté, par exemple une lampe standard de labo 365 nm ou 312nm ou un tube néon 10W 365 nm ou 312 nm. Une lumière filtrée comprise entre 450 et 535 nm, de préférence aux alentours de 515 nm, permet également la détection
10 desdites traces.

Dans un premier mode de réalisation, le procédé de révélation de traces sur un support selon l'invention, comprend les étapes consistant à :

- introduire ledit support portant des traces dans une cabine de fumigation contenant un cyanoacrylate (A) et l'agent fluorescent (B) tels que définis ci-dessus ;
- 15 - co-fumer les composés (A) et (B) selon le procédé tel que décrit ci-dessus de façon à obtenir un support fumigé;
- soumettre ledit support fumigé à une lumière ultraviolette.

La cabine de fumigation est hermétique. Elle présente un dispositif permettant de régler l'humidité ambiante. Elle est dotée d'au moins un creuset dont la température
20 peut être réglée. Selon un mode de réalisation particulier, elle est dotée de deux creusets présentant chacun indépendamment un dispositif de régulation de la température.

Elle peut également être dotée d'un dispositif de décontamination de traces biologiques afin d'éviter toute contamination du support à analyser et préserver celui-ci
25 pour une éventuelle recherche d'ADN ultérieure.

La quantité de produit déposé par fumigation doit pouvoir également être contrôlée avec une certaine précision. A cet effet, un objet témoin est généralement introduit dans la cabine de fumigation avec le support à analyser pour servir d'indicateur pour le temps d'exposition aux fumées.

30 La figure 1 est une représentation schématique de la mise en œuvre de l'étape de co-fumigation du procédé de révélation de traces selon le premier mode de réalisation du procédé de révélation de traces de l'invention (cas d'une cabine de fumigation à deux creusets). Dans ce mode de réalisation, le support 2 est introduit dans l'enceinte de la cabine de fumigation 1. Le cyanoacrylate 3 et l'agent fluorescent 4
35 sont disposés dans des creusets 5. Lors de l'étape de co-fumigation, le cyanoacrylate 3 et l'agent fluorescent 4 sont vaporisés ou sublimés simultanément sous l'effet de la température et forment un mélange de vapeurs 6. Au contact du support 2, et en

particulier des traces présentes sur le support, ce mélange de vapeur 6 forme un revêtement fluorescent 7 composé d'un polymère cyanoacrylique dans lequel sont incorporées des molécules d'agent fluorescent.

5 Dans un deuxième mode de réalisation, le procédé de révélation de traces sur un support selon l'invention, comprend les étapes consistant à :

- présenter ledit support portant des traces à un dispositif de fumigation portatif individuel contenant un cyanoacrylate (A) et l'agent fluorescent (B) tels que définis ci-dessus ;
- 10 - co-fumiger les composés (A) et (B) à l'aide du dispositif de fumigation portatif selon le procédé tel que décrit ci-dessus de façon à obtenir un support fumigé;
- soumettre ledit support fumigé à une lumière ultraviolette.

Dans un troisième mode de réalisation, le procédé de révélation de traces dans une pièce selon l'invention, comprend les étapes consistant à :

- 15 - disposer le dispositif de fumigation, contenant un cyanoacrylate (A) et l'agent fluorescent (B) tels que définis ci-dessus , dans une pièce fermée;
- co-fumiger les composés (A) et (B) à l'aide du dispositif de fumigation de façon à obtenir une pièce fumigée;
- soumettre ladite pièce fumigée à une lumière ultraviolette.

20 Par l'application du procédé de l'invention, l'agent fluorescent est directement incorporé dans le dépôt de cyanoacrylate. Les traces révélées sur le support peuvent donc être observées notamment sous rayonnement ultraviolet adapté aux caractéristiques de fluorescence de l'agent fluorescent utilisé, par exemple à une longueur d'ondes comprise entre 300 et 370 nm, en particulier 365 nm ou 312 nm, afin
25 d'offrir un contraste optimal. Le procédé de l'invention permet donc de révéler efficacement toute trace papillaire latente en une seule étape. L'emploi de colorants ou de poudres dactyloscopiques post-révélation n'est donc plus nécessaire. Contrairement à l'emploi de colorants, fluorescents ou non, en post-révélation qui nécessite un post-traitement thermique pour réaliser le dépôt du colorant ou améliorer l'adhérence de
30 celui-ci sur le dépôt d'acrylate, le procédé de l'invention permet de limiter les manipulations nécessaires à la révélation des traces et ainsi de garantir un maximum de compatibilité dans le cadre de la recherche d'ADN sur le support, en effet, l'agent fluorescent (B), notamment les tétrazines de formule 1, ne réagissent pas avec l'ADN éventuellement présent sur le support.

35 Un des avantages essentiels du procédé de l'invention est par conséquent de préserver la molécule d'ADN. Ceci représente un atout majeur pour les enquêtes

criminelles où les techniques d'investigation scientifiques sont de plus en plus exigeantes et où la complémentarité et la compatibilité des procédés est requise.

De plus, le procédé de co-fumigation selon l'invention permet d'obtenir une fluorescence sélective des traces à révéler. En effet, sans être lié à une quelconque
5 théorie, il est supposé que l'agent fluorescent réagit avec le cyanoacrylate de sorte que l'agent fluorescent est lié au dépôt cyanoacrylate. La fluorescence des dépôts de cyanoacrylate est par conséquent persistante alors que la fluorescence des dépôts d'agent fluorescent libre autour des traces disparaît rapidement du fait de la volatilité élevée de l'agent fluorescent. Il en résulte une distinction facilitée desdites traces à
10 révéler, fluorescentes, par rapport au support, non fluorescent. Au contraire, lorsque le dépôt est obtenu en réalisant une imprégnation du dépôt de cyanoacrylate (par exemple un post-traitement avec un colorant fluorescent ou une co-fumigation avec un agent fluorescent ne réagissant pas avec le cyanoacrylate), la fluorescence apparaît à la fois sur le dépôt de cyanoacrylate et sur le substrat et la différence de contraste entre les
15 traces à révéler et le substrat est beaucoup moins important.

Le dépôt obtenu est également particulièrement stable du point de vue de la fluorescence. En effet, l'agent fluorescent étant lié au dépôt cyanoacrylate, celui-ci ne se sublime pas et la fluorescence est particulièrement stable dans le temps. Typiquement, le dépôt de cyanoacrylate obtenu par le procédé de l'invention reste fluorescent pendant
20 au moins 6 mois. La fluorescence du dépôt est d'autant plus durable dans le temps que les conditions de conservation permettent de prévenir la dégradation de l'agent fluorescent. Ainsi, la fluorescence du dépôt est particulièrement stable lorsqu'il est conservé à l'abri de la lumière et de l'humidité.

L'invention porte également sur l'utilisation de la trousse de révélation selon
25 l'invention pour la mise en œuvre du procédé de co-fumigation et du procédé de révélation de traces décrits ci-dessus. L'invention porte également sur l'utilisation de la trousse de révélation selon l'invention pour la révélation de traces sur un support.

Les exemples suivants illustrent davantage le procédé de l'invention et son intérêt. Ces exemples ne sont présentés que dans un but d'illustration et ne peuvent
30 être considérés comme limitatifs de l'invention.

Exemples:

L'ester de cyanoacrylate utilisé est un cyanoacrylate commercialisé par
35 Foster&Freeman sous la marque Cyanobloom® comprenant >99% de 2-cyanoacrylate d'éthyle et <0,02% de 1,4-dihydroxybenzène quinol.

Exemple 1:

Un mélange de 10mg de 3-chloro-6-éthoxy-1,2,4,5-tétrazine dans 0,375g de cyanoacrylate a été préparé et disposé dans le creuset d'une cabine de fumigation modèle MCV 1000 Foster&Freeman. L'échantillon à analyser, qui consistait en un verre à boire portant des empreintes digitales, a été introduit dans la cabine de fumigation. Le degré d'hygrométrie dans la cabine de fumigation a été monté à 80% et le creuset a été chauffé progressivement jusqu'à une température de 120 °C.

Après 15 min de fumigation, l'échantillon a été sorti de la cabine de fumigation et il a été observé sous un rayonnement ultraviolet à 312nm.

Après révélation, des traces particulièrement bien distinctes de couleur jaune-orangé ont été observées au rayonnement ultraviolet à 312nm pour chacun des échantillons analysés.

Ces échantillons ont été conservés à l'abri de la lumière et le l'humidité. 6 mois après leur révélation, les traces pouvaient être observées de façon tout aussi distincte sous un rayonnement UV à 312nm.

Exemple 2:

L'exemple 1 a été reproduit en utilisant 10mg de 3-chloro-6-méthoxy-1,2,4,5-tétrazine à la place des 10mg de 3-chloro-6-éthoxy-1,2,4,5-tétrazine, mais en disposant la tétrazine et le cyanoacrylate et dans deux creusets séparés dans la cabine de fumigation.

La température du creuset contenant le cyanoacrylate a été chauffé progressivement jusqu'à 120 °C. Lorsque sa température a atteint environ 85-95°C, le creuset contenant la tétrazine a été chauffé progressivement jusqu'à 90°C. Ainsi, les deux composés ont pu fumer simultanément.

Les échantillons analysés ont été observés sous un rayonnement ultraviolet à 312nm. Des traces particulièrement bien distinctes de couleur jaune-orangé ont été observées pour chaque échantillon.

Les traces pouvaient être observées de façon tout aussi distincte sous un rayonnement UV à 312nm même 6 mois après leur révélation et conservation à l'abri de la lumière et le l'humidité.

Exemple 3:

L'exemple 2 a été reproduit en utilisant 10mg de 3-chloro-6-(prop-2-ynyloxy)-1,2,4,5-tétrazine à la place des 10mg de 3-chloro-6-méthoxy-1,2,4,5-tétrazine.

Les échantillons analysés ont été observés sous un rayonnement ultraviolet à 312nm. Des traces particulièrement bien distinctes de couleur jaune-orangé ont été observées pour chaque échantillon.

5 Ces échantillons ont été conservés à l'abri de la lumière et de l'humidité. 6 mois après leur révélation, les traces pouvaient être observées de façon tout aussi distincte sous un rayonnement UV à 312nm.

Exemple 4

10 Les exemples 1 à 3 ont été reproduits avec un mélange de 10 mg de 3-chloro-6-éthoxy-1,2,4,5-tétrazine, 3-chloro-6-méthoxy-1,2,4,5-tétrazine ou 3-chloro-6-(prop-2-ynyloxy)-1,2,4,5-tétrazine respectivement dans 1 g de cyanoacrylate.

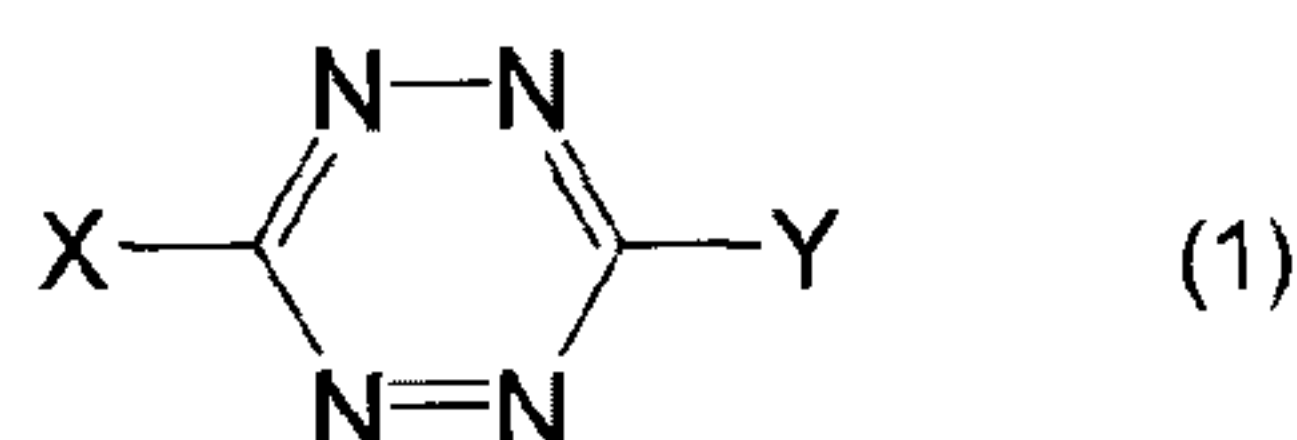
15 Les échantillons analysés ont été observés sous un rayonnement ultraviolet à 312nm. De la même manière, des traces particulièrement bien distinctes de couleur jaune-orangé ont été observées pour chaque échantillon. Ces traces pouvaient être observées de façon tout aussi distincte sous un rayonnement UV à 312nm même 6 mois après leur révélation, les échantillons ayant été conservés à l'abri de la lumière et de l'humidité.

REVENDICATIONS

1. Trousse de révélation comprenant :

(A) au moins un cyanoacrylate ; et

- 5 (B) un agent fluorescent présentant un poids moléculaire inférieur à 400 g.mol⁻¹, une température de sublimation inférieure à 200°C, et un coefficient d'extinction inférieur à 2950 L.mol⁻¹.cm⁻¹, caractérisée en ce que l'agent fluorescent (B) est au moins une tétrazine de formule 1 :



- 10 dans laquelle X et Y représentent indépendamment

- un halogène, azide, cyano ou –OR où R est alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle, aryle ou époxyalkyle, ou

- un groupe aziridine, éventuellement substitué par alkyle ou aryle;

X et Y ne pouvant pas représenter un groupe amino ou tout autre groupement lié au

- 15 cycle tétrazine par un atome d'azote, autre que ledit groupe aziridine; et

X et Y ne pouvant pas représenter un groupe thio ou tout autre groupement lié au cycle tétrazine par un atome de soufre.

2. La trousse selon la revendication 1, caractérisée en ce que X et Y représentent

- 20 indépendamment un azide, cyano ou –OR où R est alcényle, alcynyle ou aryle.

3. La trousse selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent fluorescent (B) est

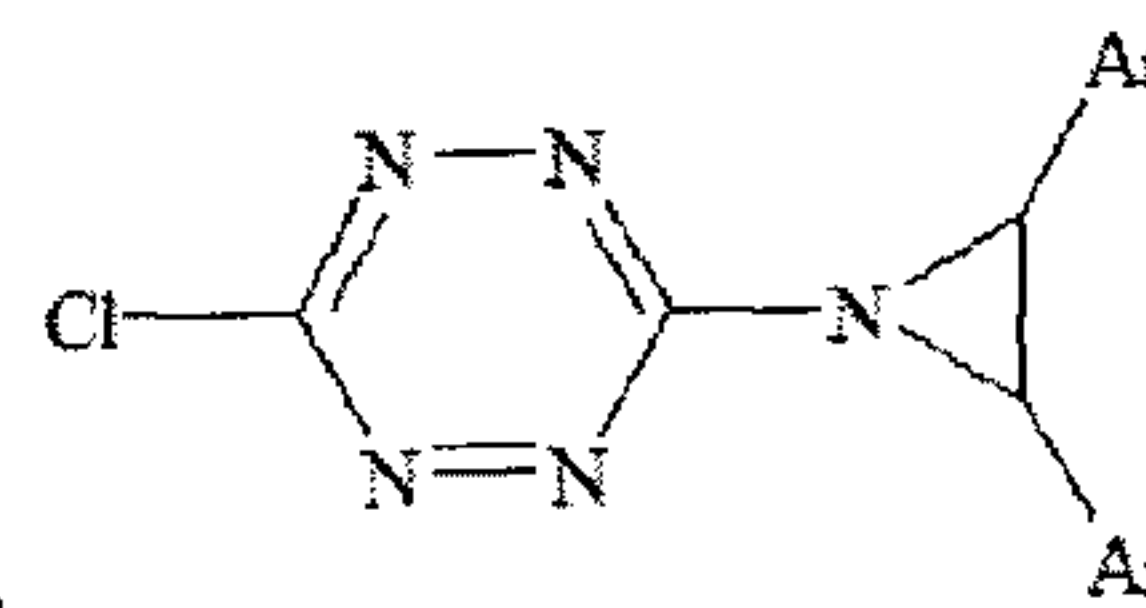
la 3,6-dichloro-1,2,4,5-tétrazine, la 3-chloro-6-méthoxy-1,2,4,5-tétrazine, la 3-chloro-6-

éthoxy-1,2,4,5-tétrazine, la 3,6-diméthoxy-1,2,4,5-tétrazine, la 3-chloro-6-(prop-2-

- 25 ényloxy)-1,2,4,5-tétrazine, la 3-chloro-6-(prop-2-ynyloxy)-1,2,4,5-tétrazine, la 3-chloro-6-

(adamant-2-yloxy)-1,2,4,5-tétrazine, la 3-chloro-6-(adamant-1-ylméthoxy)-1,2,4,5-

tétrazine, la 3-chloro-6-(naphtalèn-1-yloxy)-1,2,4,5-tétrazine et la 3-chloro-6-(3-



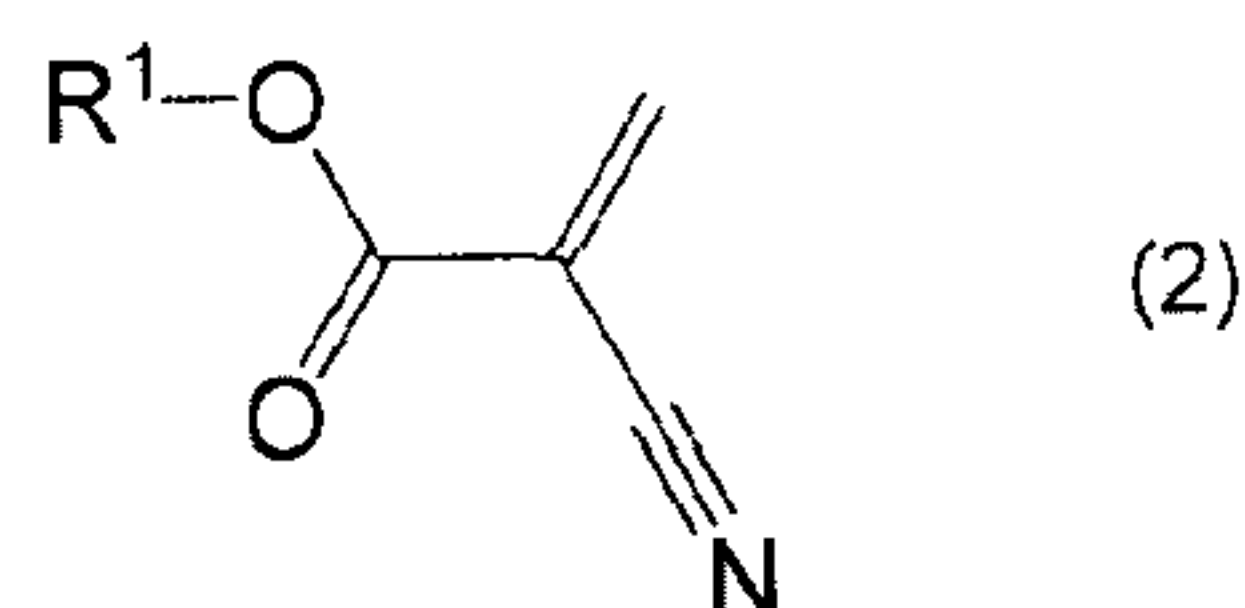
époxybutyloxy)-1,2,4,5-tétrazine, le composé de formule

mélange de deux ou plus de ces tétrazines.

- 30

4. La trousse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le

cyanoacrylate (A) est un cyanoacrylate de formule 2 :



dans laquelle R^1 est alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle ou aryle, R^1 étant éventuellement substitué par un halogène ou un groupe hydroxy.

- 5 5. La trousse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le au moins un cyanoacrylate (A) est le 2-cyanoacrylate de méthyle, le 2-cyanoacrylate d'éthyle, le 2-cyanoacrylate de propyle, le 2-cyanoacrylate de butyle, le 2-cyanoacrylate d'allyle, le 2-cyanoacrylate de méthoxyéthyle, le 2-cyanoacrylate d'éthoxyéthyle, le 2-cyanoacrylate de 2-chloroéthyle, le 2-cyanoacrylate de cyclohexyle, le 2-cyanoacrylate d'éthoxycarbonylméthyle, le 2-cyanoacrylate de trifluoroéthyle ou un mélange de deux ou plus de ces cyanoacrylates.
- 15 6. Composition comprenant (A) un cyanoacrylate et (B) un agent fluorescent présentant un poids moléculaire inférieur à 400 g.mol^{-1} , une température de sublimation inférieure à 200°C , et un coefficient d'extinction inférieur à $2950 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, caractérisée en ce que l'agent fluorescent (B) est au moins une tétrazine de formule 1 telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.
- 20 7. Procédé consistant en la co-fumigation du au moins un cyanoacrylate (A) et de l'agent fluorescent (B) tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 5 pour former un polymère fluorescent, et le dépôt sur une surface d'un support du polymère fluorescent ainsi formé.
- 25 8. Le procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le ratio en poids entre la quantité du au moins un cyanoacrylate (A) et la quantité d'agent fluorescent (B) est de 100 :1 à 500 :1.
- 30 9. Le procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le ratio en poids entre la quantité du au moins un cyanoacrylate (A) et la quantité d'agent fluorescent (B) est de 100 :1 à 200 :1.
10. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que la température de co-fumigation est comprise entre 80° et 120°C .

11. Procédé de révélation de traces sur un support comprenant les étapes consistant à :
- présenter ledit support portant des traces à un dispositif comprenant des moyens de fumigation et contenant le au moins un cyanoacrylate (A) et l'agent fluorescent (B) tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 5;
 - 5 - co-fumiger le au moins un cyanoacrylate (A) et l'agent fluorescent (B) pour former un polymère fluorescent, et déposer sur le support le polymère fluorescent ainsi formé à l'aide dudit dispositif de façon à obtenir un support fumigé; et
 - soumettre ledit support fumigé à une lumière ultraviolette.
- 10 12. Utilisation de la trousse de révélation telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou de la composition telle que définie dans la revendication 6 pour la révélation de traces sur un support.

FIG. 1

