

JOSE LLOREDA CAMACHO & CO.

ABOGADOS

Calle 72 No. 5-83 Piso 5, Bogotá, D.C. Tel: 6069700 Fax 6069701

Señor

SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. \_\_\_\_\_ S. \_\_\_\_\_

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-019256- -00006-0000

Fecha: 2012-09-17 16:38:26  
Tra. 11 PATENTEIYII  
Act. 523 RESPUESTA

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Eve: 379 FASENACIONALII  
Folios: 33

Re: PI.-UNILEVER N.V.-Solicitud de Patente de Invención en Fase Nacional PCT para "CONCENTRADO PARA PREPARAR UN CALDO, SOPA, SALSA, JUGO DE CARNE O PARA USO COMO UN CONDIMENTO, EL CONCENTRADO COMPRENDE PARTICULADOS Y GELATINA Y ALMIDÓN".-Clase A23L 1/40.-Expediente número 08-019.256-

1. Me refiero al auto dictado por ese Despacho notificado por fijación en lista de 9 de Mayo de 2012 y a mi memorial de plazo de 17 de Julio de 2012.
2. Con el fin de dar respuesta a las objeciones manifestadas por el señor Examinador en el Concepto Técnico contenido en el Oficio No. **7259** bajo los acápites de "Título", "Reivindicaciones", "Novedad" y "Nivel Inventivo", me permito dirigir su atención a las siguientes modificaciones y argumentos técnicos, por medio de los cuales se superan completamente dichas objeciones.

3. **CONSIDERACIONES PRELIMINARES**

Antes de entrar a discutir las objeciones previamente mencionadas, el solicitante considera que puede ser útil resumir el objeto de la presente invención, a efectos de una mejor comprensión del problema técnico planteado y la solución aportada al mismo.

En este sentido, resulta pertinente mencionar que la invención en estudio se desarrolla en el campo técnico de los productos saborizados salados tales como caldo, sopa, salsa, jugo de carne, condimento, etc., los cuales existen, básicamente, en dos formatos: listos para el consumo y concentrados. Los productos del formato listo para el consumo pueden ser consumidos sin dilución. Ejemplos de lo anterior son las sopas enlatadas, que sólo necesitan ser calentadas antes del consumo. El otro formato es el de los concentrados que no pueden ser consumidos sin dilución previa. Los concentrados líquidos de caldos/salsas/sopas existen, pero son voluminosos y tienen una vida útil relativamente corta. Por otra parte, los concentrados líquidos usualmente tienen una mayor calidad debido a la utilización de carnes/vegetales que no están en un estado completamente seco (página 3, líneas 17-19 de la memoria descriptiva).

Además de los concentrados líquidos salados, también existen los concentrados secos salados. El ícono de los concentrados salados es quizás el cubo de caldo que se puede diluir para preparar un consomé o utilizarse como condimento añadiéndolo a un plato. El cubo de caldo es más conveniente de usar y más estable durante el

almacenamiento que un concentrado líquido. Por otra parte, sólo ingredientes secos pueden ser utilizados en los cubos de caldo. Los ingredientes secos suelen tener una menor calidad que, por ejemplo, los extractos líquidos de carne/verduras. A pesar de la calidad relativamente baja, el concentrado salado en la forma de un formato de cubo de caldo es muy exitoso y ha existido desde hace más de un siglo prácticamente sin cambios.

Los solicitantes han tratado de mejorar este panorama proporcionando un concentrado salado que combina las ventajas tanto del concentrado líquido como del concentrado seco. En este sentido, la primera parte de la invención correspondió a la determinación de que se necesitaba un nuevo formato adicional a los ya existentes, y que dicho formato debía corresponder al aspecto de un gel. La segunda parte de la invención fue la determinación de una manera para proporcionar un formato que sea de uso conveniente, de forma estable, baja tendencia a la sinéresis, y rápida disolución. Lo anterior resultó ser bastante difícil.

En efecto, los solicitantes tuvieron que llevar a cabo un programa de investigación con más de 100 experimentos fallidos. A pesar de utilizar todas las habilidades disponibles de nuestro departamento de I + D, muchos experimentos resultaron en productos que fueron por ejemplo, de fases separadas, pastas pegajosas, o líquidos espesos.

Sorprendentemente, el objeto de la invención se ha obtenido tal como se define en las reivindicaciones: un concentrado empacado que comprende, entre otras cosas, rangos muy específicos de agua, sal, gelatina y almidón e hierbas, vegetales, frutas, carne, pescado, crustáceos o particulados de los mismos que no están en un estado completamente seco. Es evidente que con esta descripción, un experto en la técnica puede preparar todo tipo de sabores mediante la selección de los componentes apropiados que imparten sabor. Por ejemplo, ingredientes de cerdo (grasa, aroma) para un concentrado de caldo de cerdo, ingredientes de carne para un concentrado de carne, vegetales para un concentrado de vegetales, etc.

Desde la presentación de esta solicitud, los solicitantes han lanzado concentrados saborizados salados con la apariencia de un gel en todo el mundo, lo que ha sido un éxito comercial enorme y que le ha permitido al solicitante convertirse en algunos países en líder en el mercado por primera vez.

#### **4. MODIFICACIONES AL CAPÍTULO REIVINDICATORIO**

Como primera medida, me permito dirigir la atención del señor Examinador al hecho de que el solicitante ha decidido modificar el capítulo reivindicatorio actualmente estudiado con el fin de dar respuesta a algunas las objeciones formuladas en el Concepto Técnico arriba mencionado. En este sentido, se presenta un nuevo capítulo reivindicatorio conformado por 23 reivindicaciones, que reemplaza al capítulo reivindicatorio actualmente estudiado, en el cual se han introducido los siguientes cambios:

- Se ha eliminado la reivindicación 14 actualmente;

• Las nuevas reivindicaciones 1 y 22, correspondientes a las reivindicaciones 1 y 15 actualmente presentadas, especifican ahora el cálculo de la cantidad de agente gelificante y la cantidad de sal con base en el contenido de agua, mediante la inclusión de las frases:

"en donde la concentración de sistema gelificante se calculará como (cantidad de sistema gelificante) / (cantidad de sistema gelificante + humedad total)"; y

"en donde la concentración de sal se calculará como (cantidad de sal) / (cantidad de sal + humedad total)".

El sustento para la anterior modificación se puede encontrar en el tercer párrafo de la página 6 de la memoria descriptiva originalmente presentada;

• Las nuevas reivindicaciones 2, 4, 5, 7, 8, 9, 11, 13 y 23 corresponden a las reivindicaciones 2, 4, 5, 7, 8, 9, 11, 13 y 16 actualmente presentadas;

• Se han excluido las características preferidas de las reivindicaciones 3, 6, 10 y 12 actualmente presentadas, las cuales han sido empleadas para construir las nuevas reivindicaciones 18, 19, 20 y 21, correspondientes por lo tanto a realizaciones preferidas de la invención previamente definida cuyo sustento se encuentra en las reivindicaciones 3, 6, 10 y 12 originales;

• Se han incluido 4 nuevas reivindicaciones, correspondientes a las reivindicaciones 14, 15, 16 y 17, cuyo sustento se encuentra en las líneas 7 y 8 de la página 8 de la memoria descriptiva originalmente presentada; y

• La nueva reivindicación 22 corresponde a la reivindicación de proceso 15 actualmente presentada, en la que se ha modificado su redacción con el fin de hacerla más clara.

De conformidad con lo anterior, es claro que las modificaciones realizadas en el capítulo reivindicatorio de la presente invención de ninguna manera amplían el alcance de la solicitud presentada originalmente, cumpliendo por lo tanto a cabalidad con las disposiciones de patentabilidad establecidas en el artículo 34 de la Decisión 486 de 2000.

## 5. **TÍTULO DE LA SOLICITUD**

Ahora bien, el señor Examinador afirma lo siguiente en su Concepto Técnico: *"El título no corresponde con el objeto de la solicitud porque se menciona el uso del concentrado, por lo cual se sugiere al solicitante hacer la corrección necesaria"*.

En relación con la anterior observación, me permito señalar que el solicitante no está de acuerdo con la interpretación dada por el señor Examinador a la naturaleza y verdadero significado de la expresión empleada para nombrar a la solicitud, toda vez que la frase escogida como título es completamente clara en cuanto a que el objeto de la invención corresponde a un producto, no al uso del producto como tal.

En efecto, el solicitante es de la opinión que el título actual corresponde al objeto de la invención, dado que el objeto de la invención es:

- a) un concentrado empacado para preparar un caldo, sopa, salsa, salsa de carne;
- b) dicho concentrado empacado comprende gelatina y almidón; y
- c) dicho concentrado empacado se puede utilizar como condimento.

Los tres elementos arriba señalados fueron mencionados por el señor Examinador en el tercer párrafo del punto 3 de su Concepto Técnico, siendo claro así, que el objeto de la invención es el concentrado empacado

Adicionalmente, me permito señalar que la única mención a un uso dentro de la frase que conforma al título bajo discusión corresponde a la expresión: "(...) para uso como un condimento", frase a partir de la cual una persona normalmente versada en la materia entiende que el concentrado empacado revelado resulta adecuado para una forma de empleo particular, en este caso, como un condimento, lo que adicionalmente lo ayuda a ubicarse dentro del campo técnico en el cual se desarrolla la invención, pero que de ninguna forma la conduciría a pensar que la solicitud se relaciona con un nuevo uso o segundo uso de una materia ya conocida.

Finalmente, me permito señalar que el título no dice "El uso de un producto como condimento" o "El uso del producto para sazonar", lo que sí indicaría que el objeto de la invención se relaciona sin lugar a dudas con un uso y nada más.

Por todo lo anterior, es completamente claro que el título de la solicitud no puede ser considerado como confuso o relacionado con materia no patentable, toda vez que lo que allí se ha intentado es definir en forma concreta el espíritu de la invención y ubicar a la persona versada en la materia en el campo técnico preciso dentro de un área de la tecnología tan amplia como lo es la de los alimentos, de forma tal que las observaciones presentadas en este sentido respecto del título carecen de fundamento, siendo evidente entonces que el solicitante no pretende de forma alguna revelar, ni mucho menos, proteger un uso o segundo uso.

#### 6. **CLARIDAD DEL CAPÍTULO REIVINDICATORIO**

De otro lado, el señor Examinador ha objetado la claridad del capítulo reivindicatorio con base en los siguientes argumentos:

- ***"Las reivindicaciones 1 a 14 no se encuentran debidamente sustentadas puesto que los ensayos solo hacen referencia estrictamente a la presencia de grasa de cerdo, polvo de carne de cerdo, sabor a cerdo, glutamato monosódico sin mencionar otro tipo de carne o mencionar la presencia de vegetales. El solicitante debe definir específicamente la materia y el alcance de la invención a través de las características técnicas esenciales que se encuentren enteramente soportadas en la descripción"***

**JOSE LLOREDA CAMACHO & CO.**

Calle 72 No. 5-83 Piso 5, Bogotá, D.C. Tel: 6069700 Fax 6069701

Frente a éste particular me permito presentar las siguientes consideraciones técnicas:

- i. En primer lugar, el solicitante se permite manifestar al señor Examinador que no está de acuerdo con su apreciación acerca de la falta de claridad de la reivindicación 1, argumentando para ello que dicha reivindicación carece de sustento adecuado en la descripción. En este sentido, el solicitante se permite llamar la atención del señor Examinador al hecho de que en los ejemplos proporcionados en la memoria descriptiva se ha ilustrado claramente la forma como debe obtenerse el producto reclamado, brindando así la información necesaria para que una persona versada en la materia pueda reproducir la invención. Adicionalmente, el solicitante se permite resaltar que en el Concepto Técnico el señor examinador no ha aportado ninguna razón, explicación técnica o prueba que sustente su opinión de que el efecto técnico alcanzado por la invención no se logra con cantidades de los ingredientes que sean diferentes a las cantidades señaladas en los ejemplos.
- ii. Adicionalmente, el solicitante considera que los ejemplos divulgados en la descripción de la solicitud de patente bajo estudio proporcionan a la persona medianamente versada en la materia una serie de indicaciones técnicas razonables y suficientes para poner en práctica la invención, teniendo en cuenta que resulta imposible y de hecho poco práctico dar ejemplos para cada posible cantidad de un ingrediente y/o combinación de ingredientes. Así mismo resulta de gran importancia señalar que la presente solicitud no revela un rango de diferentes realizaciones para las cuales debería demostrarse su funcionamiento, por el contrario, la invención reivindica una única modalidad, en donde la cantidad de los ingredientes que conforman el producto reclamado puede variar dentro de un rango, dependiendo simplemente de la necesidad práctica (sabor o textura).
- iii. Ahora bien, en opinión del solicitante las reivindicaciones 1 a 12 están debidamente soportadas por la memoria descriptiva y los ensayos allí proporcionados, toda vez que estas reivindicaciones definen específicamente el objeto y el alcance de la invención a través de las características técnicas esenciales que están totalmente sustentadas en la invención. **Dichas características esenciales de la invención son los rangos referidos** en las reivindicaciones de agua, gelatina y almidón, sal e hierbas, vegetales, frutas, carne, pescado, crustáceos o particulados de los mismos. Adicionalmente, es claro que todos los ensayos ejemplifican realizaciones preferidas que comprenden estas características técnicas esenciales. Finalmente, vale la pena señalar que las características mencionadas por el señor Examinador como la grasa de cerdo y sabor de cerdo no son características técnicas esenciales, sino simplemente un ejemplo de cómo se puede obtener un concentrado con sabor a carne de cerdo, bajo el formato de gel desarrollado por los inventores.

- iv. Finalmente y con base en lo planteado previamente, considero de gran importancia mencionar que una mayor limitación en los porcentajes de cada uno de los componentes del concentrado empacado, particularmente si el solicitante es forzado a restringir las reivindicaciones a los valores específicos revelados en los ejemplos, daría como resultado un alcance de protección que no sería razonable, toda vez que se abren opciones evidentes para que terceras personas puedan poner en práctica la invención sin incurrir en una infracción, utilizando inclusive las propias enseñanzas de la solicitud, con lo que se perdería todo el valor que se busca a través de una protección por patente. En este sentido, me permito señalar que los porcentajes definidos en la nueva reivindicación 1 corresponden a una generalización razonable de la invención y, como tales, deberían ser aceptados con el fin de que el desarrollo realizado por el solicitante y que se pretende proteger, pueda ser defendible en caso de lograr el privilegio de patente solicitado.
- ***"En la reivindicación 3 se menciona que el concentrado tiene una relación de módulo elástico  $G'$ : módulo viscoso  $G''$ , lo cual no es una característica del concentrado sino un resultado a alcanzar.***

***Las reivindicaciones 3 a 5 no son claras porque mencionan el módulo viscoso  $G$  que debe tener el gel, lo cual es un resultado a alcanzar, que no define el concentrado porque la reivindicación incluiría no sólo la solución propuesta por el solicitante, sino todas las alternativas presentes o futuras que lleguen a ese resultado"***

En conexión con las anteriores objeciones, el solicitante se permite dirigir la atención del señor Examinador al hecho de que la relación de  $G'$  y  $G''$  debe ser considerada como una característica del concentrado y corresponde a una característica técnica preferida que caracteriza la invención, toda vez que al igual que las cantidades de materia pueden ser caracterizadas en gramos, los productos con agentes gelificantes son habitualmente caracterizada por la relación de  $G'$  y  $G''$ .

#### Acerca de $G'$ y $G''$

Dadas las objeciones expuestas por el señor Examinador acerca de la calificación de los módulos elástico y viscoso como resultados a alcanzar y no como características de la invención, el solicitante se permite señalar que  $G'$  y  $G''$  corresponden a los parámetros estándar en reología. En relación con lo anterior, de manera respetuosa el solicitante se permite dirigir la atención del señor Examinador a la página adjunta 122 del manual de reología de Macosko, titulado: Reología, principios, medidas y aplicaciones. El libro es de 1994, esto es, mucho antes de la fecha de publicación de la patente bajo estudio.

Las ecuaciones para el cálculo de  $G'$  y  $G''$  se dan en las fórmulas 3.3.19 y 3.3.20, respectivamente, de la página 122. Los parámetros de estas ecuaciones se explican en la figura 3.3.3.

Una tensión de cizallamiento sinusoidal (el término en reología para deformación) se aplica a la muestra. Se mide el esfuerzo cortante (el término en reología para fuerza) para lograr esto. La deformación de corte (g) se muestra en la parte superior de la figura, el esfuerzo cortante resultante (t) se muestra en el medio. La curva de tensión es desplazada en fase por una cantidad d con respecto a la deformación de corte o cizallamiento. Para el análisis, con algunos procedimientos matemáticos la curva de esfuerzo cortante se descompone en una parte que está en fase con la tensión de cizallamiento y una parte que está 90° fuera de fase (líneas punteadas en la figura 3.3.3). A partir de la amplitud de la parte de la tensión de cizallamiento que está en fase y la amplitud de la deformación de corte se puede calcular una cantidad denominada el módulo elástico (G') como se muestra en el texto (ecuación 3.3.19). A partir de la amplitud de la parte de la tensión de cizallamiento que está fuera de fase en 90° y la amplitud de la deformación por esfuerzo cortante (g), se calcula el módulo viscoso G" (ecuación 3.3.20). El dispositivo para medir G' y G" se suele llamar reómetro. Los cálculos son realizados por el software del fabricante del reómetro. Los solicitantes han citado en su invención dos de tales fabricantes: Bohlin y TA Instruments.

A partir de lo anterior, se ha ilustrado en forma clara y precisa que los parámetros G' (módulo elástico) y G" (módulo viscoso) se utilizan comúnmente para caracterizar técnicamente productos con agentes gelificantes.

Por lo tanto, el solicitante considera que las reivindicaciones 3 a 5 son claras y ayudan a definir en forma adicional el concentrado empacado **ya previamente definido en las reivindicaciones de las cuales dependen**, de forma tal que la persona versada en la materia se puede hacer una idea más completa acerca de las características fisicoquímicas del producto reclamado, toda vez que dicho experto está completamente familiarizado con lo que representan tanto los valores de G' y G", como la relación entre los mismos.

- ***"En la reivindicación 6 se menciona que la gelatina empleada es gelatina Bloom 125 - 275 y gelatina Bloom 150 - 260 que es una marca registrada y por tanto no definen al concentrado porque su composición puede cambiar con el paso del tiempo aunque conserve el mismo nombre"***

En relación con esta objeción particular, el solicitante se permite señalar que el número de Bloom (o grados Bloom) para la gelatina **no corresponde a una marca comercial sino a una escala que permite medir la característica técnica de la resistencia del gel para diferentes grados de gelatina**. Esto se explica en el documento del estado de la técnica citado por el propio señor Examinador US 5009867 (ver líneas 28-38, de la columna 4 de D1) y también en [https://en.wikipedia.org/wiki/Bloom\\_\(test\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Bloom_(test)).

Por lo tanto, el contenido de la reivindicación 6 original y la nueva reivindicación 18 es completamente claro y preciso para la persona versada en la materia.

- ***"Las reivindicaciones 1, 3, 6, 10, 12, 15 no es clara (sic) porque mencionan el término "preferiblemente" precediendo una característica, el cual no es limitativo, porque hace opcional a la característica y no limita el alcance de la reivindicación"***

Sobre este particular, me permito dirigir la atención del señor examinador al hecho de que las reivindicaciones originales 1, 3, 6, 10, 12 y 15 han sido aclaradas bien sea mediante la eliminación del término objetado, o mediante la remoción de la materia calificada como preferida y su posterior ubicación dentro de una reivindicación dependiente de las mismas.

- ***"Las reivindicaciones 3 - 5 y 16 que mencionan la expresión "al menos un" precediendo una característica no son concisas, porque hace opcional a las características y no permite delimitar el alcance de la reivindicación. Se sugiere cambiar los términos"***

Como respuesta a la anterior observación, me permito señalar que en opinión del solicitante, los términos objetados son claros y concisos, particularmente a los ojos de una persona versada en la materia, quien esta familiarizada con el significado de los mismos.

De manera particular, el solicitante se permite mencionar que en las reivindicaciones 3 a 5 estas frases se limitan a describir un valor mínimo para la relación de G' y G", y para el módulo viscoso G", respectivamente. Finalmente, en la reivindicación 16 (nueva 23) el término simplemente requiere que una parte de la etapa de calentamiento sea realizada a una temperatura de al menos 70 ° C, siendo claro para el versado en la materia que la temperatura máxima de dicha etapa corresponde invariablemente a la temperatura de ebullición de la mezcla de ingredientes.

De acuerdo con lo anterior, es completamente claro que mediante las modificaciones realizadas y las justificaciones aportadas se superan en su totalidad las objeciones expuestas por el señor Examinador a éste respecto.

- ***"La reivindicación 10 no es clara porque menciona la actividad en agua que debe tener el concentrado lo cual es un resultado a alcanzar que no define al concentrado porque la invención no queda definida por el resultado a alcanzar, puesto que la reivindicación incluiría no sólo la solución propuesta por el solicitante, sino todas las alternativas presentes o futuras que lleguen a ese resultado "***

De conformidad con la anterior observación, es claro que el señor Examinador se ha pronunciado en contra de la "actividad en agua" como una característica que permita definir aún más al concentrado empacado objeto de la invención.

En relación con lo anterior, el solicitante se permite señalar que la actividad en agua es una característica técnica importante –preferida– del concentrado de acuerdo con la invención. En el campo técnico de los productos saborizados salados, la actividad en agua se usa rutinariamente por parte de las personas conocedoras del tema para caracterizar tales productos alimenticios. La actividad en agua caracteriza la disponibilidad de agua para permitir varios procesos. Debido a que es una característica técnica utilizada rutinariamente, cualquier persona con conocimientos medios en la materia no tendrá ningún problema en entender el significado técnico y el diseño de la composición para obtener el intervalo preferido de la actividad en agua para los productos de acuerdo con la reivindicación 1. Por ejemplo, los productos listos para comer de las referencias D1 y D2 tienen niveles mucho más altos de actividad en agua, demostrando de esta forma que la actividad en agua efectivamente corresponde a una característica técnica ampliamente utilizada y reconocida en el campo técnico de la invención, a la hora de definir productos alimenticios como los revelados por el solicitante.

Por lo tanto, la reivindicación 10 original (correspondiente a la nueva reivindicación 10) y la nueva reivindicación 20, que hacen mención a la actividad en agua del concentrado empacado objeto de la solicitud, resultan perfectamente claras para la persona versada en la materia, quien esta totalmente familiarizada con el significado y alcance de dicha característica.

- ***"La reivindicación 11 menciona que el concentrado además comprende un mejorador de sabor seleccionado de glutamato monosódico, 5'-ribotidas, ácidos orgánicos o mezclas de los mismos, de ser parte de las características esenciales del concentrado debe mencionarse en la reivindicación 1 que contiene todas las características esenciales.***

En relación con la anterior objeción, el solicitante se permite manifestar al señor Examinador que el mejorador de sabor no corresponde a una característica técnica esencial, si no a una característica técnica preferida y por ello se encuentra incluida dentro de una reivindicación dependiente. En este sentido, el solicitante se permite señalar que una persona versada en la materia estaría en capacidad de llevar a cabo la invención sin la utilización de mejoradores de sabor, obteniendo un resultado adecuado y acorde con el espíritu de la solicitud.

- ***"La reivindicación 12 menciona que el concentrado además comprende aceite y/o grasa emulsificada, de ser parte de las características esenciales del concentrado debe mencionarse en la reivindicación 1 que contiene todas las características esenciales.***

***La reivindicación 12 no es clara puesto que la expresión "aceite y/o grasa emulsificada" es muy amplia pues no se está definiendo que si es de origen vegetal o animal y específicamente de que vegetales o animales proviene"***

En relación con las anteriores objeciones, el solicitante se permite señalar que dado que este es un producto alimenticio, para una persona experta en la técnica resultaría claro y evidente qué tipos de grasas y/o aceites comestibles se pueden utilizar.

Adicionalmente, el solicitante se permite aclarar que la expresión "aceite y/o grasa emulsificada" corresponde a un término que es totalmente claro para la persona versada en la materia técnica de la solicitud, toda vez que el conocedor de la tecnología de alimentos reconoce sin dificultad qué tipo de materias o sustancias son las adecuadas y conocidas dentro de esta categorización.

Ahora bien, el señor Examinador ha señalado que por la forma como se ha mencionado la expresión en discusión, se puede tratar de un número no definido de posibles concentrados que no tienen sustento en la descripción, resaltando que "*no se está definiendo que si es de origen vegetal o animal y específicamente de que vegetales o animales proviene*".

Sobre este particular, el solicitante considera pertinente señalar que para la invención es completamente irrelevante la identidad de la grasa o aceite empleado, toda vez que **el tipo de aceite o grasa no corresponde a una característica esencial de la invención.**

En este sentido, la persona versada en la materia tiene completamente claro cuáles ingredientes dentro de la categoría de aceites y/o grasas podría utilizar normalmente para preparar un concentrado para preparar un producto tipo caldo, consomé, sopa, salsa, jugo de carne o condimento. De acuerdo con lo anterior, la persona versada en la materia reconocería que el tipo de componente es irrelevante y dependerá del sabor deseado para el producto final, así como también comprendería sin dificultad que el aspecto realmente relevante para el objeto de la invención es que algún componente del tipo aceite y/o grasa esté presente como parte de la composición reclamada.

Finalmente y con base en lo planteado previamente, considero de gran importancia mencionar que una mayor limitación acerca del tipo de grasa y/o aceite, particularmente si el solicitante es forzado a restringir las reivindicaciones a los componentes específicos revelados en los ejemplos, daría como resultado un alcance de protección que no sería consecuente con el esfuerzo realizado tanto para obtener el producto objeto de la invención, como para obtener la patente pretendida, toda vez que se abren opciones evidentes para que terceras personas puedan poner en práctica la invención sin incurrir en una infracción, utilizando inclusive las propias enseñanzas de la solicitud, con lo que se perdería todo el valor

**JOSE LLOREDA CAMACHO & CO.**

Calle 72 No. 5-83 Piso 5, Bogotá, D.C. Tel: 6069700 Fax 6069701

que se busca a través de una protección por patente. En este sentido, me permito señalar que el alcance de protección de unas reivindicaciones restringidas como el señor Examinador sugiere, sería fácilmente eludido por un competidor mediante el simple uso de un aceite y/o grasa diferente al explícitamente señalado dentro del tenor de las reivindicaciones.

Adicionalmente, me permito resaltar que en términos prácticos, resulta imposible para el solicitante proporcionar ejemplos de cada ingrediente que exista en el estado de la técnica que corresponda a un aceite y/o grasa comestible adecuado para productos como un caldo, una sopa, una salsa o un condimento, sobre todo cuando es evidente que la persona versada en la materia reconocería qué tipo de ingredientes cumplen con esta condición.

Por lo tanto, en opinión del solicitante, las reivindicaciones 12 y 21 del capítulo ahora presentado, no le restan claridad ni concisión al alcance de protección solicitado, toda vez que el término objetado corresponde a un vocabulario técnico que es completamente conocido para la persona versada en la materia, quien además está en capacidad de reconocer que el hecho relevante para la invención no es el tipo de aceite y/o grasa, sino que **es deseable que pueda haber un aceite y/o grasa** como ingrediente de la composición.

- ***"En la reivindicación 14 se menciona que el concentrado es empacado en una taza o envase con un sello, una composición no puede ser definida por el tipo de empaque en que viene empacado, eliminar dicha reivindicación"***

En relación con las anteriores objeciones, me permito dirigir la atención del señor Examinador al hecho de que el solicitante ha decidido eliminar la reivindicación 14 actualmente presentada, con lo cual se superan completamente las objeciones realizadas por el señor Examinador respecto de la misma.

- ***"En las reivindicaciones 15 y 16 no se encuentra bien definido el proceso de preparación, es importante establecer además de los componentes, los pasos y condiciones para realizar dicho proceso. Asimismo, no es claro en qué momento se da la etapa de calentamiento y teniendo en cuenta que esta es crucial dentro del proceso es necesario que se defina de manera precisa"***

En respuesta a lo anterior, inicialmente me permito señalar que la reivindicación 16 actualmente presentada (correspondiente a la nueva reivindicación 22) ha sido modificada para especificar en detalle los pasos correspondientes al proceso para preparar un concentrado de conformidad con la reivindicación 1 de la solicitud y para incluir todos los ingredientes que tienen que estar presentes en la mezcla de la primera etapa del proceso, para de esta forma llegar al producto de la invención.

En este sentido, es claro que el proceso revelado involucra un paso de mezcla de ingredientes específicos en una cantidad específica, un paso de calentamiento, un paso de llenado y un paso de empaquetado.

En consecuencia, los pasos citados en la reivindicación de proceso definen el proceso adecuadamente, ya que tienen en cuenta los rangos específicos de las características esenciales de la reivindicación 1. Adicionalmente, es claro que la etapa de calentamiento es una etapa esencial y, como se expone en las reivindicaciones, se puede llevar a cabo antes de, y/o durante, y/o después del llenado en el empaque o moldes, siendo de esta manera completamente claro para la persona versada en la materia el momento oportuno para introducir calor dentro del proceso reclamado.

Visto lo anterior, atentamente solicito al señor Examinador reconsiderar las objeciones realizadas a éste respecto.

Finalmente, en vista de las modificaciones realizadas me permito manifestar que el capítulo reivindicatorio ahora presentado para la solicitud de patente bajo estudio, cumple a cabalidad con las disposiciones establecidas en el Artículo 30 de la Decisión 486 de 2000, toda vez que es claro, conciso y presenta pleno sustento en la descripción de la invención, superando así plenamente las objeciones planteadas por el señor Examinador en relación con el requisito de claridad.

#### **7. EXAMEN DE PATENTABILIDAD**

De conformidad con el análisis de patentabilidad realizado para el presente caso, el señor Examinador ha encontrado y citado los documentos **US 5009867 (D1)** y **US 2003/044503 (D2)** al considerarlos como referencias relevantes para afectar los requisitos de Novedad y Nivel Inventivo de la presente solicitud.

Adicionalmente, el señor Examinador ha manifestado adicionalmente en su Concepto Técnico que *"se encuentra otra solicitud en trámite 08-19250 en esta oficina, con la misma materia reivindicada, se debe definir con cuál de las dos solicitudes se desea seguir el trámite"*.

Sobre este particular, y antes de presentar los argumentos que permiten demostrar la falta de relevancia de los documentos antes mencionados, el solicitante se permite señalar que la solicitud 08-019.250 no corresponde a la misma materia de la presente invención, toda vez que en dicha solicitud 08-019.250 **se hace mención clara y directa a la ausencia de hierbas, vegetales, frutas, carne, pescado, crustáceos o particulados de los mismos que tienen un tamaño tal que son visibles a simple vista**, siendo ésta una característica técnica que no resulta aplicable para el presente caso, y correspondiendo por lo tanto a una clara diferencia técnica entre las dos solicitudes en comento.

De conformidad con lo anterior, para el solicitante es clara su intención de continuar con el trámite iniciado para las dos solicitudes 08-019.250 y 08-019.256, dado que cada una está dirigida a proteger un concentrado empacado que presenta diferencias técnicas con respecto al otro.

8. **NOVEDAD DE LA SOLICITUD**

Ahora bien, el señor Examinador ha objetado el requisito de Novedad de la reivindicación 15 con base en las enseñanzas del documento **US 5009867 (D1)**, argumentando para ello básicamente que *"las características esenciales del proceso de la reivindicación 1 habrían sido divulgadas previamente en D1, el cual enseña un proceso para preparar un concentrado para salsa en matriz de carragenina-gelatina en fase C-gel que comprende los pasos de mezclar los ingredientes (columna 38, renglones 41-42), que comprende agua, pasta de tomate, la kappa carragenina, almidón, gelatina y sal, calentar a la temperatura de cocinar 176°F (80°C) (columna 38 renglón 48) antes de llenar, empaçar (columna 38 renglón 48) y enfriar"*.

Antes de presentar la respuesta a las anteriores observaciones, me permito señalar que debido a un error de transcripción, el señor Examinador hace referencia a D2 y no a D1, lo que se desprende de la revisión del documento D2 **que no contiene los apartes citados en el Concepto Técnico**, por lo que en la presente respuesta a las objeciones en contra de la Novedad de la solicitud se hará referencia al documento aplicable, es decir, D1.

En respuesta a lo anterior me permito señalar inicialmente que la nueva reivindicación 22 (la cual corresponde básicamente a la reivindicación 15 actualmente presentada) es novedosa frente a las enseñanzas del documento D1 porque:

(i) D1 no da a conocer un proceso para preparar un concentrado empacado utilizando las cantidades de ingredientes tal como se exponen en la etapa (a) de la nueva reivindicación 22.

(ii) En segundo lugar, los productos y procesos de D1 revelan porciones de salsa para pizza **listas para comer** que no corresponden a productos concentrados. Los productos de D1 no se pueden utilizar para preparar una salsa mediante dilución. De hecho, los productos de D1 son una salsa.

(iii) En tercer lugar, los productos y procesos D1 no revelan en forma directa y sin ambigüedades los niveles de sal tal como han sido reclamados en la reivindicación 21, expresados con base en el contenido de agua del concentrado. Es muy poco probable que las salsas listas para comer puedan tener un nivel de sal tan alto, ya que no podrían ser consumidas sin una dilución apropiada. En otras palabras, con un contenido de sal como el del concentrado de la presente invención, comerse el producto listo para consumo de D1 sería equivalente a comerse una pastilla de caldo.

(iv) Adicionalmente, el solicitante no comprende el cálculo realizado por el señor Examinador respecto de la cantidad de sal. El señor Examinador se refiere al 20% de agua en el Ejemplo 1 de D1, pero no se da cuenta que ésta es sólo la cantidad de agua añadida como tal. Otros ingredientes también contienen agua, particularmente el 50% en peso de pasta de tomate. La pasta de tomate contiene alrededor del 70-80% de agua. Por lo tanto, con toda probabilidad la cantidad de sal es del 2,5% de NaCl en 55 a 60% de agua, correspondiente a lo sumo al 5% en peso de sal expresada como % en peso de la cantidad de agua. Lo anterior se encuentra sustentado en las líneas 47-50 de la columna 23 de D1, que enseñan que la cantidad de agua es típicamente 50-70% en peso de la salsa de D1. El contenido de agua de las pastas de tomate se puede encontrar en <http://acta.chem-soc.si/51/51-1-39.pdf> (documento que se anexa al presente memorial), particularmente en la sección de resultados de la página 43 del mismo.

(v) Finalmente, D1 hace referencia a un sistema gelificante conformado por gelatina y carragenina, tal como se desprende de todos y cada uno de los 26 ejemplos proporcionados en dicho documento. En este sentido, es claro que el almidón es sólo un ingrediente opcional que no era necesario para cualquiera de los 26 ejemplos para la obtención de la salsa gelificada. En contraste, el almidón es una característica técnica esencial del concentrado empacado y el porceso revelados en las presentes reivindicaciones, que no requieren de carragenina. La cantidad de almidón se expresa como % del complejo de polisacárido/proteína (col 17, líneas 25-40 de D1). Dicho complejo está ausente en la reivindicación 21, y por lo tanto no hay ninguna descripción directa en D1 de la cantidad de almidón que tiene sentido en el contexto de la reivindicación 22.

Por las anteriores razones, es completamente claro que el proceso reivindicado en la solicitud de patente bajo estudio presenta un inequívoco carácter novedoso frente a las enseñanzas del documento D1, toda vez que tal referencia **no revela en forma directa todos y cada uno de los elementos técnicos esenciales del proceso revelado por mi representado**, cumpliendo por lo tanto a cabalidad con las disposiciones establecidas en el Artículo 16 de la Decisión 486 de 2000 respecto del requisito de la Novedad.

## 7. **NIVEL INVENTIVO**

Finalmente, el señor Examinador ha objetado el requisito de Nivel Inventivo de de la presente solicitud con base en la combinación de las enseñanzas de los documentos **US 5009867 (D1)** y **US 2003/044503 (D2)**.

En este sentido, el señor Examinador argumenta básicamente que *"la diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y la composición a base de gel de D2 consiste en la proporción de sal que para la solicitud es de 15 a 30% en peso con base en el contenido de agua del concentrado, mientras que para el documento D2 es de 0 a 4%", señalando que no existe evidencia de que tales diferencias "introduzcan un efecto técnico inesperado, que represente para la persona de nivel medio versada en la materia una*

*mejora en las características del concentrado, tales como forma de gel, fácil disolución en agua y estabilidad". Para complementar su argumentación, el señor Examinador señala que "es conocido en el estado del arte que la sal tiene efecto conservante desde hace mucho tiempo, disminuyendo la actividad en agua y evitando el crecimiento de microorganismos. Por lo tanto se realizarían ensayo aumentando el contenido de sal para saber que concentrado es más estable", concluyendo entonces que "el experto en la materia teniendo en cuenta las enseñanzas de D2 en cuanto a que ya es conocida dicha cantidad de sal en sistemas que contienen gelatina y almidón, por lo tanto incluiría la proporción de sal de D2 y tendrá en cuenta el efecto conservante de la sal en la composición en base de gel de d1 para llegar así al objeto de la reivindicación 1 de la solicitud".*

Visto lo anterior y con el fin de demostrar que el nuevo capítulo reivindicatorio de la solicitud en cuestión presenta un inequívoco carácter inventivo frente a las enseñanzas del arte previo, atentamente me permito dirigir la atención del señor Examinador a las siguientes consideraciones técnicas, por medio de las cuales se demuestra en forma contundente la altura inventiva del objeto de la invención bajo estudio:

(i) D2 describe composiciones listas para el consumo que se pueden fundir sobre alimentos tales como mantequilla con sabor a ajo, barbacoa, y en cubitos de queso cheddar (ejemplos 1-3 de D2). Como se ha mencionado más arriba, D1 describe salsas para pizza gelificadas listas para comer. En este sentido, **ninguno de los documentos citados por el señor Examinador corresponde a un concentrado saborizado en forma de gel estable a altas concentraciones de sal.**

(ii) El examinador asume una persona versada en la materia enfrentada al reto de preparar un nuevo concentrado saborizado salado que presente las ventajas discutidas anteriormente, partiría de las enseñanzas de D2 y D1. En opinión del solicitante, esta suposición es errónea toda vez que los concentrados y las composiciones listas para el consumo corresponden a artes técnicamente diferentes porque plantean problemas técnicos específicos diferentes. Por ejemplo, los concentrados requieren concentraciones relativamente altas de ingredientes para asegurarse de que tras la dilución el producto listo para el consumo resultante todavía tiene las características requeridas tales como sabor y viscosidad. Si la salsa lista para comer necesita tener una alta viscosidad, el concentrado podría tener una viscosidad tan alta que sería imposible de preparar.

(iii) La persona versada en la materia enfrentada a los problemas de la presente solicitud, de hecho, comenzaría a partir de concentrados secos, tal como se mencionó anteriormente. En opinión del solicitante, el señor Examinador utiliza el beneficio del análisis en retrospectiva para encontrar las referencias D1 y D2 después de que la invención ya ha sido dada a conocer. Nada en la técnica anterior citada sugiere a un experto en la materia la forma de resolver los problemas señalados en la solicitud y mucho menos, la forma de proporcionar un concentrado con las características reivindicadas. Como se discutió anteriormente, la cantidad de sal no se describe ni en D1 ni en D2. D2 describe ejemplos con 2% de sal.

(iv) Por otra parte, aunque D2 alega que los productos descritos allí mismo corresponden a productos gelificados, esto es incorrecto. Los solicitantes han repetido los ejemplos 1 y 2, y han encontrado que la mantequilla de ajo del ejemplo 1 se parece a la mantequilla y la barbacoa del ejemplo 2 de D2 es más como una pasta. Adicionalmente, el incremento en la cantidad de sal no modificó este comportamiento, tal como se ilustra a continuación:

- Las siguientes figuras ilustran el ejemplo 1 del documento D2, pero en donde el contenido de sal ha sido elevado a 15% y 25% en peso con base en el contenido de agua, respectivamente:



Receta para la mantequilla de ajo de conformidad con D2 (US2003/0044503 A1)

a) D1EX1-0: Original, tal y como se describe en la patente US2003/0044503 (D1), párrafo 0047

Presenta una apariencia tipo queso duro pero de ninguna manera corresponde a un gel. Adicionalmente, su remoción del empaque resulta engorrosa.

b) D1EX1-1: Contenido de sal ajustado a 15% en peso con base en el contenido de agua

c) D1EX1-2: Contenido de sal ajustado a 25% en peso con base en el contenido de agua

Productos demasiado rígidos, que necesitan presión excesiva para ser removidos del empaque. Presentan textura tipo pasta.

- Las siguientes figuras ilustran el ejemplo 2 del documento D2, pero en donde el contenido de sal ha sido elevado a 17% en peso con base en el contenido de agua, respectivamente:



a) D1EX2-0: Original, tal y como se describe en la patente US2003/0044503 (D1, párrafo 0048)

No tiene apariencia de gel sino apariencia tipo pasta. El producto es muy pegajoso y por lo tanto no puede ser fácilmente removido del empaque. No presenta una superficie blanda tipo gel.

b) D1EX2-1: Contenido de sal ajustado a 17% en peso con base en el contenido de agua

Remoción difícil desde el empaque. No corresponde a un gel sino a una salsa pastosa, pegajosa y fluida. No retiene la forma.

**JOSE LLOREDA CAMACHO & CO.**

Calle 72 No. 5-83 Piso 5, Bogotá, D.C. Tel: 6069700 Fax 6069701

Con base en los resultados arriba mostrados de los experimentos realizados por el solicitante de la presente invención, es claro que los productos de D2, tal y como son descritos en dicha anterioridad y a una concentración de sal entre 15% y 30% en peso con base en el contenido de agua, **no tienen una apariencia de gel**. Adicionalmente, **se demostró que el incremento en el contenido de sal implica que tales productos muestren una apariencia y desempeños aún más pobres.**

Contrario a lo anterior, me permito resaltar nuevamente ante ese Despacho que el solicitante de la presente invención ha encontrado de manera sorprendente que cuando una combinación de gelatina y almidón como agente gelificante está presente en una composición con un porcentaje de sal entre 15% y 30% en peso, se obtiene una composición de tipo concentrado empacado con apariencia de gel y que adicionalmente exhibe un buen desempeño en cuanto a su presentación y manipulación.

En consecuencia, es claro que con base en las enseñanzas del estado de la técnica anterior y en especial del documento D2, la persona medianamente versada en la materia no encontraría motivación alguna para, -partiendo de los productos de D2-, experimentar con composiciones que comprendan gelatina, almidón y entre 15% y 30% en peso de contenido de sal, y mucho menos podría anticipar las sorprendentes características fisicoquímicas de los productos obtenidos, de conformidad con la presente invención. En efecto, partiendo de las composiciones de D2, de ninguna manera es claro qué compuestos y en qué concentraciones deben adicionarse, cuáles deben removerse y cuales deben mantenerse para lograr obtener las composiciones de la presente invención.

(v) En resumen, se observa que ni D1 ni D2 (bien sea solos o en combinación) son un punto de partida realista para una persona versada en la materia interesada en resolver el problema de proporcionar un nuevo concentrado salado que combine las ventajas de los productos concentrados salados secos y líquidos. Tampoco D1 ni D2 describen la combinación de características esenciales de la presente solicitud, tales como la cantidad de sal. Incluso si una persona versada en la materia partiera de D1 no podría llegar a un sistema gelificante sin carragenina pero con las cantidades de almidón reivindicadas. Finalmente, si la persona versada en la materia partiera de D2 no llegaría a la invención tal como se reivindica actualmente, correspondiente a un concentrado empacado con el aspecto de un gel.

(vi) **Programa de Investigación**

Finalmente, y con el fin de ilustrar que el problema técnico abordado y solucionado por el solicitante no puede ser considerado como obvio o evidente a partir de las enseñanzas del estado de la técnica, me permito dirigir la atención del señor Examinador al hecho de que el solicitante encontró que lograr niveles altos de sal, contrario a ser una solución inmediata y fácil, resultó ser un problema técnico de consideración para la obtención de concentrados como los reivindicados en la presente solicitud.

En efecto, en ausencia de cualquier sugerencia en el estado de la técnica previo acerca de cómo proporcionar un concentrado gelificado que pudiera solucionar el problema de la presente invención, los inventores tuvieron que establecer y desarrollar un programa completo de investigación, empleando diversas combinaciones de niveles de agua, niveles de sal, agente gelificantes en diferentes concentraciones, entre otros.

En primer lugar, y tal como era esperado, en ausencia de concentraciones altas de NaCl, estos agentes gelificantes fueron capaces de formar geles estables. Ahora bien, para conseguir el objetivo de contar con un producto concentrado, se trató de preparar un gel que contuviera un nivel muy alto de NaCl, encontrando en muchos casos que el producto resultante terminaba siendo simplemente un líquido y en otros casos, que si bien se formaba un gel, el mismo no proporcionaba ninguna de las ventajas técnicas buscadas por el solicitante.

Con el fin de ilustrar más claramente la situación enfrentada por los inventores, me permito dirigir la atención del señor Examinador a la siguiente descripción de los resultados experimentales encontrados en el programa de investigación adelantado por el solicitante para lograr el objeto reivindicado, a partir de la cual se hace evidente la dificultad técnica real que tuvo que ser superada para obtener los concentrados revelados en la presente solicitud, y frente a la que el estado de la técnica en general, y en particular los documentos D1 y D2 citados en su Concepto Técnico, son completamente silenciosos y ajenos.

***Breve descripción del programa de investigación para solucionar el problema de la invención.***

1. Una aproximación para tratar de proporcionar un concentrado gelificado se basó en el uso de gelatina como agente gelificante. La gelatina se encuentra naturalmente en los huesos de los animales y los postre dulces gelificados hechos a partir de gelatina son ampliamente conocidos. Debe tenerse en cuenta que tales geles difícilmente presentan algún contenido de sal. Sorprendentemente, dada la reconocida capacidad formadora de geles de la gelatina e incluso en niveles de NaCl tan modestos como aproximadamente 5%, no se formaron geles y la composición permaneció como un líquido homogéneo. Se prepararon composiciones adicionales comprendiendo diversas concentraciones de diferentes tipos de gelatina en presencia de diferentes niveles de sal: la mayoría de estas composiciones dieron como resultado líquidos o productos que mostraron niveles inaceptables de separación de fases. Ninguna de estas combinaciones derivó en un producto que proporcionara las ventajas deseadas.
2. Cuando el solicitante decidió emplear alginato, otro material gelificante conocido por formar geles en algunos productos alimenticios, encontró de manera inesperada que a pesar de su reconocida capacidad gelificante, no se formaron geles en niveles de sal de 10% y 20% respectivamente.

**JOSE LLOREDA CAMACHO & CO.**

Calle 72 No. 5-83 Piso 5, Bogotá, D.C. Tel: 6069700 Fax 6069701

---

3. Se evaluó adicionalmente la kappa-carragenina -también ampliamente conocida por formar geles bajo ciertas condiciones- pero nuevamente y de forma inesperada, algunos de estos intentos terminaron en productos pastosos en lugar de geles estables. Dichos productos eran pegajosos como un engrudo y no desprendibles del empaque. Otras composiciones mostraron altos niveles de separación de fase y era poco probable que sobrevivieran al transporte y almacenamiento.
4. Cuando se combinó la kappa-carragenina con una goma, tampoco se obtuvo un producto con las características y ventajas deseadas. En combinación con cantidades iguales de goma de algarrobo no se formó ningún gel en concentraciones de sal de 15% y 25%. Cuando se combinó la kappa-carragenina con goma de xantan en una relación de 1:1 en una formulación con proteínas, grasa y 25% de sal, nuevamente no se formó ningún gel, e incluso tampoco una pasta, sino en su lugar un líquido viscoso espeso. Incluso después de incrementar los niveles de ambos polisacáridos no se obtuvo ningún gel. La adición de goma guar a esta combinación de dos gomas en un intento por formar un gel tampoco fue exitosa. Se formó un líquido espeso cuando se preparó una formulación con iota-carragenina en lugar de kappa-carragenina en combinación con xantan. Cuando se combinó la iota-carragenina con goma de tara, nuevamente no se pudo formar un gel en una formulación con 25% de sal y partículas de cerdo. El reemplazo de la iota por la kappa-carragenina para formar una combinación con goma de tara también resultó en un líquido espeso, no en un gel con las ventajas de la presente invención, ni siquiera incluso después de aumentar las cantidades de kappa-carragenina y goma de tara.
5. También se prepararon composiciones con base en goma de algarrobo. La goma de algarrobo no fue efectiva para formar un gel a un 10% y 20% de sal. No se formó un gel, sino que apareció un producto muy débil, como un líquido. El incremento de la concentración del agente gelificante no se tradujo en un gel a niveles de 15% de sal o 25% de sal, sino que en su lugar se obtuvo un producto líquido. Mediante el incremento adicional del agente gelificante para un contenido de sal de 25%, la textura del producto se vuelve más viscosa, pastosa, pero sigue sin poder obtenerse una textura de gel.
6. El solicitante también intentó preparar un gel utilizando almidón modificado (Flogel70) como agente gelificante, con el fin de obtener un gel estable. Se observó que con concentraciones de 6.98% y 5.3% a un contenido de sal de 15% tampoco se formó un gel. El producto correspondió en su lugar a un líquido viscoso. Cuando se incrementa aún más el contenido de sal hasta un nivel de 25%, a un nivel de almidón modificado de 5.26%, nuevamente, el producto permaneció como un líquido, y no se forma ningún gel.

7. También se consideró a la pectina como una base adecuada de un concentrado gelificado. La pectina es un producto comúnmente utilizado en jaleas de frutas. Sin embargo, las jaleas de frutas tienen un bajo contenido de sal. Cuando se prepararon las muestras, el  $\text{CaCl}_2$  debió adicionarse a través de una dilución separada. Sorprendentemente, cuando se elevó el contenido de sal hasta un nivel del 25%, el cual puede ser deseado en los productos concentrados de la presente invención, se observaron altos niveles de sinéresis. Desafortunadamente, este problema permaneció después de incrementar el nivel de pectina gradualmente desde 1.6 hasta 2.2. El producto se separó en más fases, lo que es altamente problemático durante el almacenamiento del producto.
8. También se evaluó el uso del agar-agar para los propósitos de la presente invención. En los países asiáticos, el agar-agar es utilizado por ejemplo en los postres gelificados. Incrementando ahora el nivel de sal hasta un valor del 25%, se obtuvo un producto de apariencia muy débil, y que presentó problemas para mantener su forma por fuera del empaque, cuando se empleó una concentración de agar-agar que era relativamente pequeña tal como 0.6% y 1.2% en una composición para caldo. El producto presentó problemas para ser removido del empaque. Adicionalmente, se observó un alto nivel de sinéresis. El incremento adicional del nivel de agar-agar desde 1.2% hasta 1.4% ó 1.6% en un sistema modelo, condujo a una mayor fuerza del gel. Sin embargo, el nivel de sinéresis seguía siendo demasiado alto.
9. Los inventores también estudiaron una combinación de agar-agar y almidón, pero la misma no contribuyó con alguna mejoría importante. Se evaluó una combinación de agar-agar y almidón en una composición para caldo y el resultado fue una composición débil con mucha sinéresis. Cuando se empleó únicamente la mitad de la cantidad de agar-agar, la sinéresis seguía siendo muy alta.
10. Una combinación de agar-agar con goma de xantan tampoco solucionó el problema. En una composición para caldo, que comprende 25% de sal, al utilizar 0.8% de agente gelificante, de manera sorprendente se formó una pasta pegajosa y no un gel como era lo esperado dados los agentes empleados. Esta pasta no es fácil de remover del empaque y se pega al mismo. En un sistema modelo, se modificaron las cantidades de goma xantan y agar-agar (menor cantidad de agar, mayor cantidad de xantan y *vice versa*), para diferentes tipos de goma de xantan. En esta situación, tampoco se formó un gel, sino que, en lugar de una pasta, apareció un líquido viscoso.
11. Los inventores evaluaron adicionalmente si la combinación de almidón con xantan podría conducir a un gel en condiciones de un 25% de sal. Se utilizó 8.38% de agente gelificante con goma de xantan y almidón. Se ensayaron dos tipos de goma de xantan. También se varió el tipo de almidón: se empleó almidón modificado, así como también almidón de papa y almidón de maíz. Se formó un

líquido. Posteriormente se incrementó la cantidad de agente gelificante hasta 9.49%, mediante el aumento del contenido de almidón. Nuevamente se combinaron formas diferentes de goma de xantan y almidón. No se pudo observar un gel, sino que se formó un líquido viscoso. La cantidad de almidón se incrementó aún más hasta niveles totales de agente gelificante de 10.4 y 11.4% y nuevamente se probaron formas diferentes de goma de xantan para tanto el almidón de papa como el almidón de maíz. El resultado fue nuevamente un líquido viscoso, y no un gel.

12. Se probó la combinación de goma de xantan con xiloglucano a un nivel de sal de 25%. Para una cantidad total de agente gelificante de 1%, se utilizaron cuatro tipos diferentes de goma de xantan, sin embargo, con ninguno de ellos fue posible preparar un producto acorde con la presente invención. El producto resultante fue un líquido viscoso homogéneo.
13. Adicionalmente, los inventores trataron de preparar un gel con base en goma guar. Para una concentración de 1.25%, no se pudo formar ningún gel con un nivel de 20% de sal.
14. La goma guar también se combinó con la goma de xantan. Se evaluó la combinación de goma de xantan con goma guar en una cantidad de 0.8% de agente gelificante en una composición para caldo con un 25% de sal. Se obtuvo una pasta pegajosa. Dicha pasta no podía ser fácilmente removida de su empaque. En un sistema modelo, se probaron diversos tipos de goma de xantan y se variaron las cantidades relativas de goma de xantan y goma guar, en una cantidad total de 0.8% de agente gelificante. Todas estas combinaciones permanecieron como un producto líquido, y ninguna de ellas se convirtió en un gel, sino que condujeron a un producto pegajoso o a un producto líquido viscoso.

Estos resultados demuestran que las condiciones particulares de los concentrados, particularmente en cuanto al requerimiento de niveles de sal extremadamente altos necesarios para lograr el objeto de la presente invención, **hacen que sea sorprendentemente difícil proporcionar un concentrado gelificado que pueda tener las características y ventajas deseadas por el solicitante.**

De conformidad con lo anterior, es completamente claro que el solicitante no podía encontrar sugerencias en el estado del arte acerca de cómo predecir si una composición aleatoria del estado de la técnica resultaría exitosa a la hora de solucionar el problema enfrentado en la presente invención. Era además bastante inesperado que el solicitante en efecto pudiera encontrar algunas combinaciones de ingredientes muy específicas en concentraciones también específicas que permitieran resolver el problema técnico planteado y proporcionan las ventajas técnicas buscadas, **sobre todo al considerar las fallas que presentaron varios agentes gelificantes ampliamente conocidos en los diversos intentos realizados para obtener un gel estable.**

Más importante aún, a partir de los experimentos anteriormente señalados, **es completamente claro que la determinación de estas combinaciones específicas de ingredientes no es un asunto trivial o evidente**. El solicitante tuvo que realizar un programa completo de investigación para llegar a estos resultados inesperados. Con base en estos resultados, es que el solicitante ha decidido presentar diversas solicitudes de patente, una de las cuales es la presente solicitud, toda vez que el desarrollo aquí incluido corresponde a una innovación tecnológica que cumple en forma incontrovertible con los requisitos de patentabilidad exigidos por la legislación vigente, Decisión Andina 486 de 2000, para gozar del privilegio de patente solicitado.

Por todo lo anteriormente expuesto, me permito manifestar que el concentrado empacado de la solicitud de patente en estudio posee un indiscutible carácter inventivo frente a las enseñanzas de los documentos D1 y D2, considerados bien sea solos o en combinación, cumpliendo por lo tanto con las disposiciones establecidas en el Artículo 18 de la Decisión 486 de 2000.

#### 8. **CONCLUSIÓN**

Teniendo en cuenta las modificaciones realizadas en el capítulo reivindicatorio de la solicitud de patente en cuestión, y de conformidad con los argumentos técnicos presentados para demostrar el indiscutible carácter novedoso e inventivo de dicho nuevo capítulo reivindicatorio frente a las enseñanzas del estado del arte citado, resulta completamente claro que se han superado las objeciones expuestas por el señor Examinador en su Concepto Técnico, y por lo tanto, la invención es merecedora del privilegio de patente solicitado.

9. Anexo al presente memorial me permito presentar:

(i) Recibos número 12-0078421, expedidos por la Superintendencia de Industria y Comercio, que acreditan el pago de las tasas generadas por las modificaciones voluntarias realizadas;

(ii) Recibos número 12-0092765 y 12-0092753, expedidos por la Superintendencia de Industria y Comercio, que acreditan el pago de las reivindicaciones 11 a 23;

(iii) Copia del nuevo capítulo reivindicatorio, compuesto por 23 reivindicaciones y por medio del cual se reemplaza al capítulo reivindicatorio presentado originalmente; y

(iv) Copia de la carátula y la página 122 del libro de Macosko, C.W., et al; "Rheology. Principles, Measurements, and Applications"; Wiley-VCH, Inc; USA; 1994; y copia del artículo de Bicanic, D., et al; "Tomato Pastes and Their Moisture Content as determined Via the Measurement of Thermal Effusivity by Means of Infrared Photothermal Radiometry and Inverse Photopyroelectric Technique", *Acta Chim. Solv.*, 2004, 51, 39-46.

JOSE LLOREDA CAMACHO & CO.

Calle 72 No. 5-83 Piso 5, Bogotá, D.C. Tel: 6069700 Fax 6069701

10. En vista de lo anterior, ruego a usted proceder a estudiar nuevamente la solicitud a la luz de las modificaciones y los argumentos presentados y conceder el privilegio de patente solicitado.

Señor Superintendente,

  
ALICIA LLOREDA RICAURTE

T. P. 53.215

Dirección para Notificaciones: [notificacionespatentes@lloredacamacho.com](mailto:notificacionespatentes@lloredacamacho.com)

NOTARIA 41 DEL CÍRCULO DE BOGOTÁ D.C.  
DEPARTAMENTO DE CUNDINAMARCA  
REPÚBLICA DE COLOMBIA

El Notario 41 del círculo de Bogotá, da fe de que compareció personalmente Alicia Lloreda Ricaurte identificada (o) con: C.C. 39090713 y tarjeta profesional de abogado No. 53715 del Consejo Superior de la Judicatura, quien autentica la firma puesta por ella (el) mismo en este escrito.

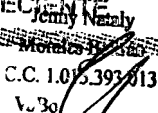
(Art. 84 C. P.C. Decreto. 2282/89 mod. 36)

14 SET. 2012

Bogotá D.C. Alicia Lloreda Ricaurte

C.C. No. 39090713 de Usaquén

FIRMA DE LA (EL) COMPARECIENTE

  
Monica Riquelme  
C.C. 1.015.393.813  
V. 30



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
NIT : 800.176.089-2  
- / -

Industria y Comercio  
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 12 - 0078421

Bogotá D.C., Julio 31 de 2012 - 10:09:18

RECIBIDO DE : LLOREDA & CIA. S.A.

NI 830.022.145

\*\*\* Soporte del Pago \*\*\*

| TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PAGO | VR. PAGO      |
|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|---------------|
| CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 452407841 | 30/07/2012 | 16.010.000.00 |

\*\*\* Conceptos Pagados \*\*\*

| CANT. | RENTISTICO  | CONCEPTO                                                         | Vr.UNDITARIO | Vr.CONCEPTO  |
|-------|-------------|------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| 1     | 50005-01-03 | CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICACION DE MARCAS Y LEMAS COMERCIALES | 120.000.00   | 120.000.00   |
|       |             |                                                                  |              | \$120.000.00 |

SON: CIENTO VEINTE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE\*\*\*

Responsable: \_\_\_\_\_

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. \_\_\_\_\_

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-019256- -00006-0000

Fecha: 2012-09-17 16:38:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII  
Act. 523 RESPUESTA Folios: 33

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 31 de 2012 - 10:09:37

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
NIT : 800.176.089-2  
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 0092765

Bogotá D.C., Septiembre 10 de 2012 - 17:26:18

RECIBIDO DE : LLOREDA & CIA. S.A. NI 830.022.145

\*\*\* Soporte del Pago \*\*\*

| TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PAGO | VR. PAGO      |
|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|---------------|
| CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 452432411 | 10/09/2012 | 25.537.000.00 |

\*\*\* Conceptos Pagados \*\*\*

| CANT. | RENTISTICO              | CONCEPTO                                                     | Vr.UNDITARIO | Vr.CONCEPTO  |
|-------|-------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| 7     | 50005-01-01 SOLICITUDES | 1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL<br>A LAS 10 INICIALES | 30.000.00    | 210.000.00   |
|       |                         |                                                              |              | \$210.000.00 |

SON: \*\*DOSCIENTOSDIEZ MIL PESOS MONEDA CORRIENTE\*\*\*

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. \_\_\_\_\_

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
  
No. 08-019256- -00006-0000  
Fecha: 2012-09-17 16:38:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI  
Act. 523 RESPUESTA Folios: 33

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Septiembre 10 de 2012 - 17:26:32

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
NIT : 800.176.089-2  
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 0092753

Bogotá D.C., Septiembre 10 de 2012 - 17:26:18

RECIBIDO DE : LLOREDA & CIA. S.A.

NI 830.022.145

\*\*\* Soporte del Pago \*\*\*

| TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PAGO | VR. PAGO      |
|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|---------------|
| CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 452432411 | 10/09/2012 | 25.537.000.00 |

\*\*\* Conceptos Pagados \*\*\*

| CANT. | RENTISTICO              | CONCEPTO                                                     | Vr.UNDITARIO | Vr.CONCEPTO  |
|-------|-------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| 6     | 50005-01-01 SOLICITUDES | 1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL<br>A LAS 10 INICIALES | 30.000.00    | 180.000.00   |
|       |                         |                                                              |              | \$180.000.00 |

SON: \*\*CIENTO OCHENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE\*\*\*

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. \_\_\_\_\_

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-019256- -00006-0000

Fecha: 2012-09-17 16:38:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII  
Act. 523 RESPUESTA Folios: 33

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: [www.sic.gov.co](http://www.sic.gov.co) e-mail: [info@sic.gov.co](mailto:info@sic.gov.co) Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Linea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Septiembre 10 de 2012 - 17:26:31

## REIVINDICACIONES

1. Concentrado empacado para preparar un caldo, consomé, sopa, salsa, jugo de carne o para uso como un condimento, dicho concentrado comprende:

- 20-80% de agua (% en peso con base en el concentrado total empacado),
- 0.5-60% en peso de hierbas, vegetales, frutas, carne, pescado, crustáceos o particulados de los mismos, (% en peso con base en el concentrado total empacado),
- un sistema gelificante que comprende la combinación de almidón en una cantidad de 0.1% a 10% (% en peso con base en el contenido de agua del concentrado) y gelatina en una cantidad de 1.5-30% (% en peso con base en el contenido de agua del concentrado), en donde la concentración de sistema gelificante se calculará como (cantidad de sistema gelificante) / (cantidad de sistema gelificante + humedad total),
- 15-30% de sal (% en peso con base en el contenido de agua del concentrado), en donde la concentración de sal se calculará como (cantidad de sal) / (cantidad de sal + humedad total),

en donde el concentrado tiene la apariencia de un gel.

2. Concentrado empacado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el concentrado tiene reología de un gel.

3. Concentrado empacado de acuerdo con la reivindicación 1-2, en donde el concentrado tiene la apariencia o reología de un gel expresado como una relación de módulo elástico  $G'$ : módulo viscoso  $G''$  de al menos 1.

4. Concentrado empacado de acuerdo con la reivindicación 1-3, en donde el módulo viscoso  $G''$  es al menos 10 Pa.

5. Concentrado empacado de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el módulo viscoso  $G''$  es al menos 50 Pa.
6. Concentrado empacado de acuerdo con la reivindicación 1-5, en donde la gelatina usada es gelatina Bloom 125-275.
7. Concentrado de acuerdo con la reivindicación 1-6, en donde el almidón es almidón nativo.
8. Concentrado de acuerdo con la reivindicación 1-7, en donde el almidón es almidón de papa o almidón de maíz.
9. Concentrado empacado de acuerdo con la reivindicación 1-8, en donde el contenido de humedad total del concentrado es 40-60% en peso (con base en el concentrado total empacado).
10. Concentrado empacado de acuerdo con la reivindicación 1-9, en donde el concentrado tiene una actividad en agua  $a_w$  de 0.6 a 0.87.
11. Concentrado empacado de acuerdo con la reivindicación 1-10, que además comprende 0.5-30% (en peso con base en el concentrado total) de in mejorador de sabor seleccionado del grupo que consiste de glutamato monosódico, 5'-ribotidas, ácidos orgánicos o mezclas de los mismos.
12. Concentrado empacado de acuerdo con la reivindicación 1-11, que además comprende 1-30% (en peso con base en el concentrado total empacado) de aceite y/o grasa emulsificada.

13. Concentrado de acuerdo con la reivindicación 1-12, en donde el concentrado está en la forma de un cubo, tableta, pélet, bola, briqueta, gragea
14. Concentrado empacado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el almidón está en una cantidad de 1-7%.
15. Concentrado empacado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el almidón está en una cantidad de 3-6%.
16. Concentrado empacado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la gelatina está en una cantidad de 6-20%.
17. Concentrado empacado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la gelatina está en una cantidad de 12-20%.
18. Concentrado empacado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la gelatina usada es gelatina Bloom 150-260.
19. Concentrado empacado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el concentrado tiene la apariencia o reología de un gel expresado como una relación de módulo elástico  $G'$ : módulo viscoso  $G''$  de al menos 3.

20. Concentrado empacado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el concentrado tiene una actividad en agua  $a_w$  de 0.7 a 0.78.

21. Concentrado empacado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende 1-15% (en peso con base en el concentrado total empacado) de aceite y/o grasa emulsificada.

22. Proceso para preparar un concentrado para preparar un caldo, consomé, sopa, salsa, jugo de carne o para uso como un condimento, dicho concentrado comprende:

- 20-80% de agua (% en peso con base en el concentrado total empacado),
- 0.5-60% en peso de hierbas, vegetales, frutas, carne, pescado, crustáceos o particulados de los mismos, (% en peso con base en el concentrado total empacado),
- un sistema gelificante que comprende la combinación de almidón en una cantidad de 0.1% a 10% (% en peso con base en el contenido de agua del concentrado) y gelatina en una cantidad de 1.5-30% (% en peso con base en el contenido de agua del concentrado), en donde la concentración de sistema gelificante se calculará como (cantidad de sistema gelificante) / (cantidad de sistema gelificante + humedad total),
- 15-30% de sal (% en peso con base en el contenido de agua del concentrado), en donde la concentración de sal se calculará como (cantidad de sal) / (cantidad de sal + humedad total),

en donde el concentrado tiene la apariencia de un gel, el proceso comprende los pasos de:

(a) mezclar todos los ingredientes, en donde la mezcla comprende:

- 20-80% de agua (% en peso con base en el concentrado total empacado),

- 0.5-60% en peso de hierbas, vegetales, frutas, carne, pescado, crustáceos o particulados de los mismos, (% en peso con base en el concentrado total empacado),
- un sistema gelificante que comprende la combinación de almidón en una cantidad de 0.1% a 10% (% en peso con base en el contenido de agua del concentrado) y gelatina en una cantidad de 1.5-30% (% en peso con base en el contenido de agua del concentrado), en donde la concentración de sistema gelificante se calculará como  $(\text{cantidad de sistema gelificante}) / (\text{cantidad de sistema gelificante} + \text{humedad total})$ ,
- 15-30% de sal (% en peso con base en el contenido de agua del concentrado), en donde la concentración de sal se calculará como  $(\text{cantidad de sal}) / (\text{cantidad de sal} + \text{humedad total})$ ,

(b) llenar la mezcla en el empaque o moldes, y

(c) cerrar el empaque,

por medio de lo cual se aplica un paso de calentamiento (d) antes de, y/o durante y/o después del llenado en el empaque o moldes.

23. Proceso de acuerdo con la reivindicación 22, en donde al menos parte de la etapa de calentamiento es hasta una temperatura de al menos 70 °C.

Unilever N.V.

Exp. 08-014756

# **RHEOLOGY PRINCIPLES, MEASUREMENTS, AND APPLICATIONS**

WILEY-VCH

**CHRISTOPHER W.  
MACOSKO**

**TOMATO PASTES AND THEIR MOISTURE CONTENT AS DETERMINED  
VIA THE MEASUREMENTS OF THERMAL EFFUSIVITY BY MEANS OF  
INFRARED PHOTOTHERMAL RADIOMETRY AND INVERSE  
PHOTOPYROELECTRIC TECHNIQUE**

**Dane Bicanic,<sup>a,b</sup> Camelia Neamtu,<sup>c</sup> Maja Manojlović,<sup>b</sup> Dennis van der Linden,<sup>a</sup>  
Dorin Dadarlat,<sup>c</sup> Kristijan Posavec,<sup>d</sup> Arjan Gijsbertsen,<sup>e</sup> and Uelimir Kurtanek<sup>f</sup>**

<sup>a</sup> *Laser Laboratory for Photothermal Research, Biophysics Division, Agrotechnology and Food Sciences,  
Wageningen University, Dreijenlaan 3, Transitorium, 6703 HA Wageningen, The Netherlands*

<sup>b</sup> *Department of Food Chemistry and Nutrition, Faculty of Food Technology and Biotechnology, Zagreb  
University, Pierottijeva 6, Zagreb, Croatia*

<sup>c</sup> *Institute for Isotopic and Molecular Technology, POB 700, 3400 R Cluj-Napoca 5, Rumania*

<sup>d</sup> *Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, 1000 Zagreb, Croatia*

<sup>e</sup> *Department of Physical and Theoretical Chemistry, Free University, de Boelenlaan 1083, 1081 HV  
Amsterdam, The Netherlands*

<sup>f</sup> *Laboratory for Automation and Measurements, Faculty of Food Technology and Biotechnology, Zagreb  
University, Pierottijeva 6, Zagreb, Croatia*

*Received 17-10-2003*

**Abstract**

Infrared photothermal radiometry and inverse photopyroelectric method were used to determine thermal effusivity for tomato pastes characterised by a varying dry matter content. Unlike commonly adapted techniques, the two methods used here are reasonably fast and do not require the application of substantial external heat input; positive correlation between the effusivity and moisture content is high.

**Key words:** tomato, infrared, photothermal, radiometry

**Introduction**

Water, the most commonly substance found in foods is important to the food quality in respect of the storage lifetime and taste. Consequently, methods capable of reliably and rapidly determining the moisture content (MC) in foods are often needed in industrial production processes.

The most commonly used methods for assessing MC are all based on the application of external heat.<sup>1</sup> Thermogravimetry (TGY), the most widely adopted approach implies placing of a test sample for prolonged time intervals in a drying oven (maintained at the pre-selected temperature) with a hot circulating air. The sample under investigation is weighted ( $M_1$ ) at the beginning and then re-weighted again ( $M_2$ ) at the

---

D. Bicanic, C. Neamtu, M. Manojlović, D. van der Linden, D. Dadarlat, K. Posavec, A. Gijsbertsen,...

end of the drying process. The MC (expressed in percents) is calculated from the resulting weight loss ( $M_1 - M_2$ ) and the original weight  $M_1$  according to  $MC(\%) = 100 (M_2 - M_1) / M_1$ . The analysis time of TGY is quite long (typically a day); in addition TGY cannot discriminate between the loss of water from the volatile components or from the decomposition of sample at a too high temperature. Shorter drying analysis times are achievable with the moisture balance (MB) the operational principle of which relies on the heating of the sample with IR (or microwave) radiation or a halogen lamp; decreasing sample weight is then on-line detected by means of a sensitive balance. In the freeze-drying (FD) method, the initially frozen test sample is later exposed to a high vacuum while at the same time maintaining the temperature high enough for moisture to evaporate.<sup>2</sup>

The major objective of the research study described in this paper was to explore whether infrared photothermal radiometry (PTR) and inverse photopyroelectric technique (IPPE) could prove useful for rapid assessment of MC in tomato pastes. Unlike traditional approaches discussed above that all require elevated temperatures, the PTR and IPPE, both being the variants of photothermal (PT) techniques, are fast and operate at a room temperature.

One among physical quantities that can be directly measured by the PTR and IPPE is the thermal effusivity (often termed heat penetration coefficient)  $e$  defined as  $e = (\lambda \rho c_p)^{0.5}$  with  $\lambda$ ,  $\rho$  and  $c_p$  being thermal conductivity, density and specific heat at the constant pressure, respectively. Since by virtue of definition  $e$  depends on the composition of food, it is also expected to be sensitive to MC. Using data obtained in PTR and IPPE experiments performed on a number of tomato pastes characterised by a known MC, one could try to construct the "calibration curve" that, at a later stage can be used to indirectly determine MC of the unknown tomato paste.

Although thermal effusivity is of considerable interest to food engineering designers, there still is a general lack of data for this quantity. Most likely this is due to the fact that in order to determine  $e$ , one must perform three independent measurements ( $\lambda$ ,  $\rho$  and  $c_p$ ) each of which is time consuming. Unlike this, PTR and IPPE allow for a direct determination of  $e$  by a single measurement.

### Experimental

Five tomato pastes (assigned codes A to E) used in this study were purchased in different supermarkets and kept sealed in the refrigerator until the actual tests. The experiments were carried out approximately one year prior to the expiry date of the products. The samples included concentrated pastes, double concentrated pastes and triple concentrated pastes. The dry matter content (DMC) of all test samples was determined in our own laboratory using TGY and IR heating.

The principle of the PTR method and basic constructional details of the experimental set-up (Figure 1) used for the non-destructive and non-contact determination measurement of  $\epsilon$  are described elsewhere.<sup>3</sup> Mechanically modulated 10P(20) radiation emitted by CO<sub>2</sub> laser was used for the excitation. At the power level used here (400 mW) neither damage to the sample nor the effects of convection have been observed. A flat-bottomed glass dish (diameter 20 mm, height about 7 mm) served to accommodate the paste; following vigorous (manual) mixing tomato paste was scooped, evenly distributed in a dish and its surface flattened. The quantity of paste in the dish was approximately the same for all samples. The dish with the paste was mounted onto the x-y-z translation stage oriented as shown in Figure 1.

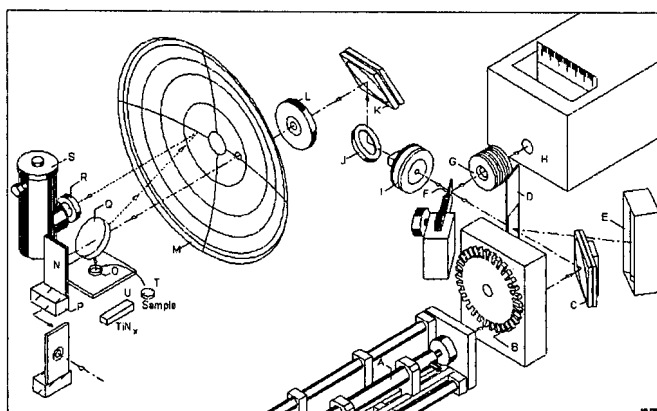


**Figure 1.** The experimental set-up for infrared photothermal radiometry. The components include laser (A), chopper (B), mirror (C), imaging plate (D), UV lamp (E), beam diverter (F), power detector (G), spectrum analyzer (H), attenuator (I), mirrors (J and K), lens (L), parabolic reflector (M), sample holder for vertical geometry (N), sample holder for horizontal geometry (O), reflector (Q), supporting block (P), LiF filter (R), cryogenic detector (S), sample (T) and TiN<sub>x</sub> plate (U).

To calibrate the amplitude and the phase response of the PTR set-up the 1% aqueous solution of agar and the  $\text{TiN}_x$  plate (kindly provided by Siemens GmbH) have been used. The absorption coefficient of agar (surface absorber) at 10P(20) laser line was assumed equal to that of water ( $850 \text{ cm}^{-1}$ ). The effusivity of  $\text{TiN}_x$  (another surface absorber) is  $2600 \text{ W s}^{1/2}/\text{m}^2 \text{ K}$ . The PTR measurements were conducted using frequencies between 12.8 to 98 Hz range; at these modulation frequencies corresponding thermal diffusion lengths in water samples are about  $60 \text{ }\mu\text{m}$  and  $20 \text{ }\mu\text{m}$  respectively. Each tomato paste was studied at least three times under comparable experimental conditions. The amplitude and the phase of the lock-in signal were on-line monitored (sampling rate of 500 readings during 18 seconds). After approximately 90 seconds the amplitude reached a constant level; it was this very value that was read off consistently and taken as the input parameter in the calculation for effusivity.<sup>3</sup> The phase reached the steady state level sooner than the amplitude.

The IPPE method was demonstrated repeatedly as a suitable and accurate technique for quick and direct assessment of  $e$ .<sup>4</sup> Basic operational principles and construction of the cell can be found elsewhere.<sup>5</sup> In this study the  $25 \text{ }\mu\text{m}$  thick metalized PVDF foil was used as the pyroelectric sensor. The critical frequency (defined as a modulation frequency at which the thermal diffusion length in the PVDF film equals the physical thickness (i.e.  $25 \text{ }\mu\text{m}$ ) of the foil) is 27 Hz. Ten milliwatts of 632.7 nm He-Ne laser radiation was used to heat the rear face of the PVDF foil. The thickness of the sample deposited atop the foil (good thermal contact between the sample and the foil is a necessity) was typically 5 mm. For tomato paste of that thickness critical frequency is about 1.7 MHz. From the allowed range of modulation frequencies (1.7 MHz to 27 Hz), 0.1 Hz (provided by the acousto-optical modulator) was chosen for the actual IPPE measurements. At 0.1 Hz the PVDF foil that is thermally thin while the paste is both, thermally thick and optically opaque. In this particular IPPE case, a relatively simple mathematical expression applies<sup>5</sup> for effusivity does apply: the unknown effusivity of tomato paste can be readily determined by measuring (for a given experimental geometry), the amplitudes of the IPPE signals obtained from a tomato paste and water for which  $e=1590 \text{ W s}^{1/2}/\text{m}^2 \text{ K}$ .

Results

About 3 g of each tomato paste were transferred in a metal dish and weighed (Mettler Toledo PG803) to the nearest 0.001 g. For each tomato paste three samples have been prepared, placed (simultaneously) in Memmert oven (maintained at 105 °C) with the circulating air, dried (for 24 hours) and re-weighted. The average values of MC and the extent of the reproducibility (standard deviation) based on the three independent measurements are displayed in Table 1.

Table 1. Moisture content of test samples determined by thermal gravimetry.

| sample  | moisture content (%) |
|---------|----------------------|
| brand A | (62.37±0.06); n=3    |
| brand B | (62.68±0.09); n=3    |
| brand C | (69.72±0.12); n=3    |
| brand D | (77.20±0.08); n=6    |
| brand E | (81.71±0.14); n=3    |

Likewise, three samples of each paste were prepared for the PTR study. It is well known that in a typical PTR experiment the magnitude of the lock-in signals obtained at various modulation frequencies correspond to different depths in the sample.<sup>6</sup> Therefore, to obtain a value for  $e$  that is representative for a tomato paste, the amplitude and a phase of the lock-in signals were recorded at 12.8, 25, 40, 78 and 98 Hz. In order to get a representative value for effusivity, data for  $e$  calculated from PTR signals obtained from the samples at different modulation frequencies were arithmetically averaged. Figure 2 shows the dependence of  $e$  on MC; as expected, highest  $e$  correlates with the largest amount of water and vice versa.

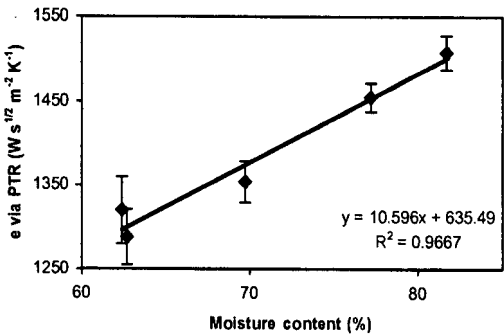


Figure 2. Thermal effusivity obtained by infrared PTR plotted versus the moisture content of five tomato pastes. Data points represent the averages of three independent measurements.

The reproducibility (typically  $\pm 3\%$  as derived from the five consecutive measurements, i.e. each sample was loaded five times) in PTR measurements of  $e$  might, next to the factors such as sample's intrinsic non-homogeneity and the sampling procedure, also be influenced by the effect of drying occurring during the actual experiment. On the other hand, the repeatability (i.e. standard deviation based on 2500 consecutive readings of the lock-in signal taken at a given frequency during a 90 seconds period) associated with the single load measurement was very good and typically did not exceed 0.2%.

Next all test samples were examined using the IPPE method; the results of the measurements carried out at 0.1 Hz are shown in Figure 3. Again,  $e$  correlates positively with MC; each data for  $e$  is the average of three consecutive measurements. The response of the IPPE set-up was calibrated (with water) between two consecutive measurements. Despite the outstanding repeatability (better than 0.2%) for the amplitude of the lock-in signals on a single IPPE measurement, the precision in determining  $e$  is estimated to 6%.

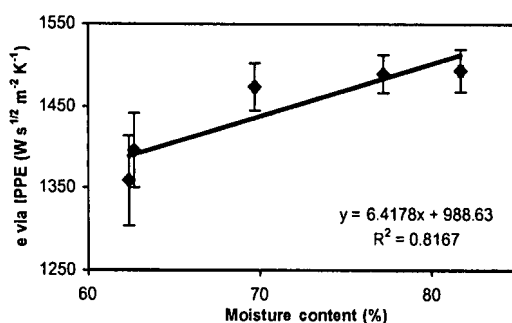


**Figure 3.** Thermal effusivity obtained by IPPE method plotted versus the moisture content of five tomato pastes. Data points represent the averages of three independent measurements.

That a correlation between  $e$  and MC indeed exists was demonstrated during the IPPE study conducted with samples of a triple concentrated paste that was deliberately diluted by water. By adding well known quantities of water to such tomato paste one could produce "synthetic" samples (all prepared from one and the same paste, minimising the effect of the sample matrix) with the actual MC varying between 95% and 65% respectively.

### Conclusion

It was demonstrated that thermal effusivity (at 293 K) determined by PTR and IPPE in a non-destructive manner is indicative for MC in various tomato pastes. Considering the likely extent of structural variability in tomato pastes the obtained correlation coefficients can be considered as high. Neither of the two proposed photothermal techniques requires the substantial heat inputs and only a short time is needed to complete the measurements. This makes PTR and IPPE useful when a short measuring time is a priority.

For meaningful interpretation both methods must be calibrated. Pure water was used in IPPE studies while the 1% aqueous solution of agar and a  $\text{TiN}_x$  plate were used to calibrate the amplitude and the phase response of the experimental set-ups used in PTR studies. The absolute values for  $e$  obtained by PTR and IPPE are comparable. In general sampling and the distribution (homogeneity) are likely to influence the results. It appears that the reproducibility of IPPE measurements is below than that achieved in the PTR studies. In particular, occasional difficulties in IPPE experiments were experienced for a paste with lower moisture content; the consistency of this product may be responsible for accidental poor thermal contact. The repeatability in PTR and of IPPE on a single measurement was outstanding (better than 0.2%). To what it concerns the accuracy of PTR and IPPE, no definite conclusions about the correctness of the results can be made at present since the "tomato paste standard" with a well known effusivity was not available.

Present study was restricted to tomato paste having relatively low MC. The same approach can be extended to other tomato products (examples are passata, ketchup, tomato juice etc.) with a higher MC. In addition, the potential of SPPE, another photothermal technique, as a candidate method for assessment of moisture it worth investigating. Unlike the geometry encountered in the IPPE experiment, in the SPPE (standard photopyroelectric) configuration it is a sample, rather than the PVDF foil that is directly irradiated.<sup>7,8</sup> Provided the thickness of the sample is accurately known SPPE method enables one to determine sample's thermal diffusivity  $\alpha$ . This latter defined as  $\alpha = k / \rho c_p$  is, just as  $e$ , dependent on the sample's composition and can, under specific experimental conditions, be determined from the slope of the measured phase-frequency plot. The SPPE method also allows one to observe phase transitions; the critical

temperature  $T_{cr}$  at which the phase transition takes place could serve as a precise criterion for MC of the test sample. A comparison study in which a number of methods (NMR, SPPE, IPPE, PTR, TGY, IR heating and FD) are applied to assess MC in a wide range of products derived from processed tomatoes is currently underway.

#### References

1. C. A. Watson (Ed.). Official and Standardised Methods of Analysis, 3<sup>rd</sup> edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1994).
2. E. R. Vieira, Elementary Food Science (4<sup>th</sup> edition), Chapman & Hall, New York (1996).
3. A. Gijsbertsen, D. Bicanic, J. Gielen, M. Chirtoc, *Infrared Phys. Technol.* **2004**, *45*, 93–101.
4. D. Dadarlat, H. Visser, D. Bicanic, *Meas. Sci. Technol.* **1995**, *6*, 1215–1219.
5. D. Dadarlat, V. Surducu, K. J. Riezebos, D. Bicanic, *Instrum. Sci. Technol.* **1998**, *26*, 125–132.
6. R. E. Imhof, B. Zhang, J. S. Birch Photothermal Radiometry for Non-destructive Evaluation. In: Non Destructive Evaluation, Mandelis A. editor, Volume II in the Series Progress in Photothermal Science and Technology, PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1994.
7. D. Dadarlat, D. Bicanic, H. Visser, F. Mercuri, A. Frandas, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 273–279.
8. D. Dadarlat, D. Bicanic, H. Visser, F. Mercuri, A. Frandas, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 281–289.

#### Povzetek

Za določitev parametrov toplotne prevodnosti paradižnikovih mezg z različnimi vsebnostmi suhe snovi smo uporabili infrardečo fototermično radiometrijo in inverzno fotopiroelektrično metodo. Za razliko od tehnik v običajni uporabi sta primerno hitri in uporaba močnih zunanjih virov toplote ni potrebna, pozitivna korelacija med parametri in vsebnostjo vode pa je velika.

**TOMATO PASTES AND THEIR MOISTURE CONTENT AS DETERMINED  
VIA THE MEASUREMENTS OF THERMAL EFFUSIVITY BY MEANS OF  
INFRARED PHOTOTHERMAL RADIOMETRY AND INVERSE  
PHOTOPYROELECTRIC TECHNIQUE**

**Dane Bicanic,<sup>a,b</sup> Camelia Neamtu,<sup>c</sup> Maja Manojlović,<sup>b</sup> Dennis van der Linden,<sup>a</sup>  
Dorin Dadarlat,<sup>c</sup> Kristijan Posavec,<sup>d</sup> Arjan Gijsbertsen,<sup>e</sup> and Želimir Kurtanjek<sup>f</sup>**

<sup>a</sup> *Laser Laboratory for Photothermal Research, Biophysics Division, Agrotechnology and Food Sciences,  
Wageningen University, Dreijenlaan 3, Transitorium, 6703 HA Wageningen, The Netherlands*

<sup>b</sup> *Department of Food Chemistry and Nutrition, Faculty of Food Technology and Biotechnology, Zagreb  
University, Pierottijeva 6, Zagreb, Croatia*

<sup>c</sup> *Institute for Isotopic and Molecular Technology, POB 700, 3400 R Cluj-Napoca 5, Rumania*

<sup>d</sup> *Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, 1000 Zagreb, Croatia*

<sup>e</sup> *Department of Physical and Theoretical Chemistry, Free University, de Boelenlaan 1083, 1081 HV  
Amsterdam, The Netherlands*

<sup>f</sup> *Laboratory for Automation and Measurements, Faculty of Food Technology and Biotechnology, Zagreb  
University, Pierottijeva 6, Zagreb, Croatia*

*Received 17-10-2003*

**Abstract**

Infrared photothermal radiometry and inverse photopyroelectric method were used to determine thermal effusivity for tomato pastes characterised by a varying dry matter content. Unlike commonly adapted techniques, the two methods used here are reasonably fast and do not require the application of substantial external heat input; positive correlation between the effusivity and moisture content is high.

**Key words:** tomato, infrared, photothermal, radiometry

**Introduction**

Water, the most commonly substance found in foods is important to the food quality in respect of the storage lifetime and taste. Consequently, methods capable of reliably and rapidly determining the moisture content (MC) in foods are often needed in industrial production processes.

The most commonly used methods for assessing MC are all based on the application of external heat.<sup>1</sup> Thermogravimetry (TGY), the most widely adopted approach implies placing of a test sample for prolonged time intervals in a drying oven (maintained at the pre-selected temperature) with a hot circulating air. The sample under investigation is weighted ( $M_1$ ) at the beginning and then re-weighted again ( $M_2$ ) at the

end of the drying process. The MC (expressed in percents) is calculated from the resulting weight loss ( $M_1 - M_2$ ) and the original weight  $M_1$  according to  $MC(\%) = 100 (M_2 - M_1) / M_1$ . The analysis time of TGY is quite long (typically a day); in addition TGY cannot discriminate between the loss of water from the volatile components or from the decomposition of sample at a too high temperature. Shorter drying analysis times are achievable with the moisture balance (MB) the operational principle of which relies on the heating of the sample with IR (or microwave) radiation or a halogen lamp; decreasing sample weight is then on-line detected by means of a sensitive balance. In the freeze-drying (FD) method, the initially frozen test sample is later exposed to a high vacuum while at the same time maintaining the temperature high enough for moisture to evaporate.<sup>2</sup>

The major objective of the research study described in this paper was to explore whether infrared photothermal radiometry (PTR) and inverse photopyroelectric technique (IPPE) could prove useful for rapid assessment of MC in tomato pastes. Unlike traditional approaches discussed above that all require elevated temperatures, the PTR and IPPE, both being the variants of photothermal (PT) techniques, are fast and operate at a room temperature.

One among physical quantities that can be directly measured by the PTR and IPPE is the thermal effusivity (often termed heat penetration coefficient)  $e$  defined as  $e = (\lambda \rho c_p)^{0.5}$  with  $\lambda$ ,  $\rho$  and  $c_p$  being thermal conductivity, density and specific heat at the constant pressure, respectively. Since by virtue of definition  $e$  depends on the composition of food, it is also expected to be sensitive to MC. Using data obtained in PTR and IPPE experiments performed on a number of tomato pastes characterised by a known MC, one could try to construct the “calibration curve” that, at a later stage can be used to indirectly determine MC of the unknown tomato paste.

Although thermal effusivity is of considerable interest to food engineering designers, there still is a general lack of data for this quantity. Most likely this is due to the fact that in order to determine  $e$ , one must perform three independent measurements ( $\lambda$ ,  $\rho$  and  $c_p$ ) each of which is time consuming. Unlike this, PTR and IPPE allow for a direct determination of  $e$  by a single measurement.

## Experimental

Five tomato pastes (assigned codes A to E) used in this study were purchased in different supermarkets and kept sealed in the refrigerator until the actual tests. The experiments were carried out approximately one year prior to the expiry date of the products. The samples included concentrated pastes, double concentrated pastes and triple concentrated pastes. The dry matter content (DMC) of all test samples was determined in our own laboratory using TGY and IR heating.

The principle of the PTR method and basic constructional details of the experimental set-up (Figure 1) used for the non-destructive and non-contact determination measurement of  $\epsilon$  are described elsewhere.<sup>3</sup> Mechanically modulated 10P(20) radiation emitted by CO<sub>2</sub> laser was used for the excitation. At the power level used here (400 mW) neither damage to the sample nor the effects of convection have been observed. A flat-bottomed glass dish (diameter 20 mm, height about 7 mm) served to accommodate the paste; following vigorous (manual) mixing tomato paste was scooped, evenly distributed in a dish and its surface flattened. The quantity of paste in the dish was approximately the same for all samples. The dish with the paste was mounted onto the x-y-z translation stage oriented as shown in Figure 1.

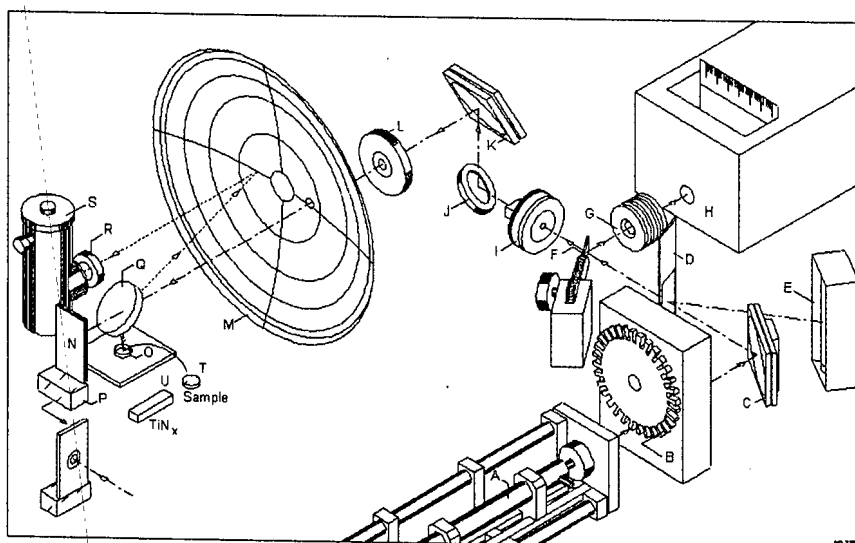


**Figure 1.** The experimental set-up for infrared photothermal radiometry. The components include laser (A), chopper (B), mirror (C), imaging plate (D), UV lamp (E), beam diverter (F), power detector (G), spectrum analyzer (H), attenuator (I), mirrors (J and K), lens (L), parabolic reflector (M), sample holder for vertical geometry (N), sample holder for horizontal geometry (O), reflector (Q), supporting block (P), LiF filter (R), cryogenic detector (S), sample (T) and TiN<sub>x</sub> plate (U).

To calibrate the amplitude and the phase response of the PTR set-up the 1% aqueous solution of agar and the  $\text{TiN}_x$  plate (kindly provided by Siemens GmbH) have been used. The absorption coefficient of agar (surface absorber) at 10P(20) laser line was assumed equal to that of water ( $850 \text{ cm}^{-1}$ ). The effusivity of  $\text{TiN}_x$  (another surface absorber) is  $2600 \text{ W s}^{1/2}/\text{m}^2 \text{ K}$ . The PTR measurements were conducted using frequencies between 12.8 to 98 Hz range; at these modulation frequencies corresponding thermal diffusion lengths in water samples are about  $60 \text{ }\mu\text{m}$  and  $20 \text{ }\mu\text{m}$  respectively. Each tomato paste was studied at least three times under comparable experimental conditions. The amplitude and the phase of the lock-in signal were on-line monitored (sampling rate of 500 readings during 18 seconds). After approximately 90 seconds the amplitude reached a constant level; it was this very value that was read off consistently and taken as the input parameter in the calculation for effusivity.<sup>3</sup> The phase reached the steady state level sooner than the amplitude.

The IPPE method was demonstrated repeatedly as a suitable and accurate technique for quick and direct assessment of  $e$ .<sup>4</sup> Basic operational principles and construction of the cell can be found elsewhere.<sup>5</sup> In this study the  $25 \text{ }\mu\text{m}$  thick metalized PVDF foil was used as the pyroelectric sensor. The critical frequency (defined as a modulation frequency at which the thermal diffusion length in the PVDF film equals the physical thickness (i.e.  $25 \text{ }\mu\text{m}$ ) of the foil) is 27 Hz. Ten milliwatts of 632.7 nm He-Ne laser radiation was used to heat the rear face of the PVDF foil. The thickness of the sample deposited atop the foil (good thermal contact between the sample and the foil is a necessity) was typically 5 mm. For tomato paste of that thickness critical frequency is about 1.7 MHz. From the allowed range of modulation frequencies (1.7 MHz to 27 Hz), 0.1 Hz (provided by the acousto-optical modulator) was chosen for the actual IPPE measurements. At 0.1 Hz the PVDF foil that is thermally thin while the paste is both, thermally thick and optically opaque. In this particular IPPE case, a relatively simple mathematical expression applies<sup>5</sup> for effusivity does apply: the unknown effusivity of tomato paste can be readily determined by measuring (for a given experimental geometry), the amplitudes of the IPPE signals obtained from a tomato paste and water for which  $e=1590 \text{ W s}^{1/2}/\text{m}^2 \text{ K}$ .

## Results

About 3 g of each tomato paste were transferred in a metal dish and weighed (Mettler Toledo PG803) to the nearest 0.001 g. For each tomato paste three samples have been prepared, placed (simultaneously) in Memmert oven (maintained at 105°C) with the circulating air, dried (for 24 hours) and re-weighed. The average values of MC and the extent of the reproducibility (standard deviation) based on the three independent measurements are displayed in Table 1.

**Table 1.** Moisture content of test samples determined by thermal gravimetry.

| sample  | moisture content (%) |
|---------|----------------------|
| brand A | (62.37±0.06); n=3    |
| brand B | (62.68±0.09); n=3    |
| brand C | (69.72±0.12); n=3    |
| brand D | (77.20±0.08); n=6    |
| brand E | (81.71±0.14); n=3    |

Likewise, three samples of each paste were prepared for the PTR study. It is well known that in a typical PTR experiment the magnitude of the lock-in signals obtained at various modulation frequencies correspond to different depths in the sample.<sup>6</sup> Therefore, to obtain a value for  $e$  that is representative for a tomato paste, the amplitude and a phase of the lock-in signals were recorded at 12.8, 25, 40, 78 and 98 Hz. In order to get a representative value for effusivity, data for  $e$  calculated from PTR signals obtained from the samples at different modulation frequencies were arithmetically averaged. Figure 2 shows the dependence of  $e$  on MC; as expected, highest  $e$  correlates with the largest amount of water and vice versa.

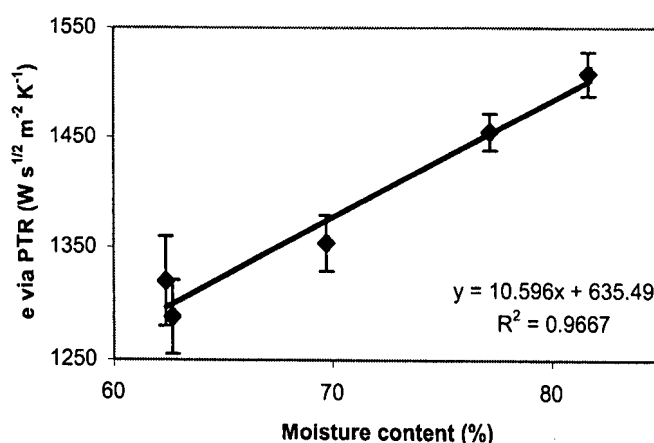


**Figure 2.** Thermal effusivity obtained by infrared PTR plotted versus the moisture content of five tomato pastes. Data points represent the averages of three independent measurements.

The reproducibility (typically  $\pm 3\%$  as derived from the five consecutive measurements, i.e. each sample was loaded five times) in PTR measurements of  $e$  might, next to the factors such as sample's intrinsic non-homogeneity and the sampling procedure, also be influenced by the effect of drying occurring during the actual experiment. On the other hand, the repeatability (i.e. standard deviation based on 2500 consecutive readings of the lock-in signal taken at a given frequency during a 90 seconds period) associated with the single load measurement was very good and typically did not exceed 0.2%.

Next all test samples were examined using the IPPE method; the results of the measurements carried out at 0.1 Hz are shown in Figure 3. Again,  $e$  correlates positively with MC; each data for  $e$  is the average of three consecutive measurements. The response of the IPPE set-up was calibrated (with water) between two consecutive measurements. Despite the outstanding repeatability (better than 0.2%) for the amplitude of the lock-in signals on a single IPPE measurement, the precision in determining  $e$  is estimated to 6%.

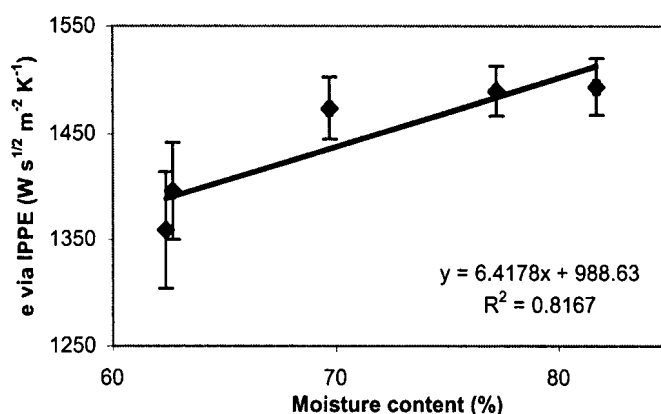


**Figure 3.** Thermal effusivity obtained by IPPE method plotted versus the moisture content of five tomato pastes. Data points represent the averages of three independent measurements.

That a correlation between  $e$  and MC indeed exists was demonstrated during the IPPE study conducted with samples of a triple concentrated paste that was deliberately diluted by water. By adding well known quantities of water to such tomato paste one could produce "synthetic" samples (all prepared from one and the same paste, minimising the effect of the sample matrix) with the actual MC varying between 95% and 65% respectively.

### Conclusion

It was demonstrated that thermal effusivity (at 293 K) determined by PTR and IPPE in a non-destructive manner is indicative for MC in various tomato pastes. Considering the likely extent of structural variability in tomato pastes the obtained correlation coefficients can be considered as high. Neither of the two proposed photothermal techniques requires the substantial heat inputs and only a short time is needed to complete the measurements. This makes PTR and IPPE useful when a short measuring time is a priority.

For meaningful interpretation both methods must be calibrated. Pure water was used in IPPE studies while the 1% aqueous solution of agar and a TiN<sub>x</sub> plate were used to calibrate the amplitude and the phase response of the experimental set-ups used in PTR studies. The absolute values for  $e$  obtained by PTR and IPPE are comparable. In general sampling and the distribution (homogeneity) are likely to influence the results. It appears that the reproducibility of IPPE measurements is below than that achieved in the PTR studies. In particular, occasional difficulties in IPPE experiments were experienced for a paste with lower moisture content; the consistency of this product may be responsible for accidental poor thermal contact. The repeatability in PTR and of IPPE on a single measurement was outstanding (better than 0.2%). To what it concerns the accuracy of PTR and IPPE, no definite conclusions about the correctness of the results can be made at present since the "tomato paste standard" with a well known effusivity was not available.

Present study was restricted to tomato paste having relatively low MC. The same approach can be extended to other tomato products (examples are passata, ketchup, tomato juice etc.) with a higher MC. In addition, the potential of SPPE, another photothermal technique, as a candidate method for assessment of moisture it worth investigating. Unlike the geometry encountered in the IPPE experiment, in the SPPE (standard photopyroelectric) configuration it is a sample, rather than the PVDF foil that is directly irradiated.<sup>7,8</sup> Provided the thickness of the sample is accurately known SPPE method enables one to determine sample's thermal diffusivity  $\alpha$ . This latter defined as  $\alpha = \lambda / \rho c_p$  is, just as  $e$ , dependent on the sample's composition and can, under specific experimental conditions, be determined from the slope of the measured phase-frequency plot. The SPPE method also allows one to observe phase transitions; the critical

temperature  $T_{cr}$  at which the phase transition takes place could serve as a precise criterion for MC of the test sample. A comparison study in which a number of methods (NMR, SPPE, IPPE, PTR, TGY, IR heating and FD) are applied to assess MC in a wide range of products derived from processed tomatoes is currently underway.

### References

1. C. A. Watson (Ed.). Official and Standardised Methods of Analysis, 3<sup>rd</sup> edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1994).
2. E. R. Vieira, Elementary Food Science (4<sup>th</sup> edition), Chapman & Hall, New York (1996).
3. A. Gijsbertsen, D. Bicanic, J. Gielen, M. Chirtoc, *Infrared Phys. Technol.* **2004**, 45, 93–101.
4. D. Dadarlat, H. Visser, D. Bicanic, *Meas. Sci. Technol.* 1995, 6, 1215–1219.
5. D. Dadarlat, V. Surducu, K. J. Riezebos, D. Bicanic, *Instrum. Sci. Technol.* **1998**, 26, 125–132.
6. R. E. Imhof, B. Zhang, J. S. Birch Photothermal Radiometry for Non-destructive Evaluation. In: Non Destructive Evaluation, Mandelis A. editor, Volume II in the Series Progress in Photothermal Science and Technology, PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1994.
7. D. Dadarlat, D. Bicanic, H. Visser, F. Mercuri, A. Frandas, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, 72, 273–279.
8. D. Dadarlat, D. Bicanic, H. Visser, F. Mercuri, A. Frandas, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, 72, 281–289.

### Povzetek

Za določitev parametrov toplotne prevodnosti paradižnikovih mezg z različnimi vsebnostmi suhe snovi smo uporabili infrardečo fototermično radiometrijo in inverzno fotopiroelektrično metodo. Za razliko od tehnik v običajni uporabi sta primerno hitri in uporaba močnih zunanjih virov toplote ni potrebna, pozitivna korelacija med parametri in vsebnostjo vode pa je velika.