

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 348**

51 Int. Cl.:

A23C 9/146 (2006.01)

A23C 9/18 (2006.01)

B01D 15/36 (2006.01)

A23C 13/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2006 PCT/FI2006/050372**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2007 WO07026053**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2006 E 06778555 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 1928255**

54 Título: **Método para la producción de productos lácteos, productos obtenidos mediante el mismo y uso de los mismos**

30 Prioridad:

02.09.2005 FI 20055470

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

25.01.2018

73 Titular/es:

**VALIO LTD. (100.0%)
MEIJERITIE 6
00370 HELSINKI, FI**

72 Inventor/es:

**MANNER, LIISA;
TOSSAVAINEN, OLLI;
HUUMONEN, JUHA y
SAHLSTEIN, JANNE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 651 348 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de productos lácteos, productos obtenidos mediante el mismo y uso de los mismos

Campo de la invención

5 La invención se relaciona con un método para la producción de leche baja en calcio y leche condensada o leche en polvo bajas en calcio usando una técnica de intercambio iónico. La invención se relaciona también con productos bajos en calcio así obtenidos. Además, la invención se relaciona con el uso de los productos así obtenidos en diferentes preparados lácteos para su estabilización y texturización.

Antecedentes de la invención

10 Los problemas a partir de los cuales se desarrolló la presente invención se relacionan con la producción de preparados lácteos, especialmente los usados en cocina, tales como nata para cocinar y crema para café, y especialmente con su pobre resistencia al calor durante la cocción y la preparación de bebidas de café. Algo común a los productos lácteos usados en cocina es que son añadidos a alimentos calientes o bebidas de café, y el alimento es, a menudo, cocidos y se deja los deja cocer a fuego lento durante algún tiempo después de esto. Sin embargo, el calentamiento a temperatura elevada o de larga duración causa fácilmente la coagulación de las proteínas de la nata, es decir, la nata se cuaja, lo cual estropea la apariencia externa del alimento o café. El fenómeno se enfatiza cuanto más tiempo está almacenado el preparado lácteo. Así, las natas y otros preparados lácteos no son tan óptimamente adecuados para alimentos calientes o calentados. La pobre resistencia al calor se piensa que está causada, por ejemplo, por el bajo contenido en proteínas de los productos, el calcio en los mismos y la homogeneización.

20 La resistencia al calor en los preparados lácteos usados en cocina y bebidas de café se han mejorado generalmente aumentando el contenido de proteínas lácteas de los preparados y, especialmente, el contenido de la proteína láctea principal, caseína. Para este propósito, se usan caseinatos y, en particular, caseinato de sodio. El caseinato de sodio es un preparado de proteína hecho de leche y que tiene un contenido en proteínas de más del 80%. El caseinato de sodio se prepara generalmente separando caseína de leche y convirtiéndola en caseinato de sodio. Un problema con esta solución es que el proceso es largo y complejo y el método produce como un subproducto un residuo de suero pobremente utilizable. Además de inconvenientes técnicos del proceso, una desventaja del caseinato de sodio es su precio que se ha incrementado drásticamente durante los años, dando como resultado también en unos costes de producción más elevados para la nata para cocinar y la crema para café.

30 El contenido en caseína de la nata para cocinar puede, también, aumentarse por otros medios, el más simple usando leche desnatada en polvo que tenga un contenido en caseína menor del 30%. Sin embargo, se ha encontrado que la leche desnatada en polvo de por sí no funciona de la manera deseada, es decir, no se consiguen mejorar las propiedades de resistencia al calor.

35 Ya se han aplicado resinas de intercambio iónico a la extracción de minerales, tales como calcio, magnesio y potasio, de diferentes líquidos durante varias décadas en diferentes campos de la industria. La técnica de intercambio iónico se aplica típicamente al enriquecimiento en minerales y el ablandamiento de agua, en el cual se extrae calcio del agua.

40 En la industria láctea, se ha aplicado el intercambio iónico a la extracción de minerales del suero, porque la cantidad de minerales hace el suero y los preparados de suero demasiado salados y así limita su uso en productos alimenticios. Una aplicación tal se describe en el documento de patente de EE.UU. 6,383,540 B1, Eurodia Industrie S.A. (publicada el 7 de mayo de 2.002). La publicación describe un método de varios pasos para la extracción de minerales del suero, en el cual el suero es sometido a tratamiento por intercambio catiónico e intercambio aniónico seguido por electrodiálisis o nanofiltrado. El intercambio catiónico se ejecuta, preferiblemente, con una resina catiónica débil. La publicación presenta que el intercambio catiónico con una resina catiónica débil que contiene grupos carboxilo extrae del 60 al 65% de los cationes bivalentes, es decir, los iones de calcio y magnesio, del suero. 45 La resina catiónica débil usada en el método está en forma H*. La publicación divulga también que el resto de los cationes bivalentes son extraídos con una resina catiónica fuerte. El método de esta publicación es un método de varios pasos en el cual la extracción del calcio requiere tanto un intercambiador catiónico débil como un intercambiador catiónico fuerte.

50 Una técnica de intercambio iónico también se ha aplicado a la leche. La publicación de G. Oldham, "Ion Exchangers in the Dairy Industry", Dairyman, Agosto 1.952, vol. 69, páginas 465 a 466 y 479 divulga generalmente el uso de intercambio iónico en el tratamiento de leche y productos lácteos. La publicación divulga, por ejemplo, un tratamiento de leche por intercambio iónico para extraer calcio con el propósito de reducir las propiedades de cuajado de la leche al tiempo que conserva el valor nutricional de la leche, es decir, un cierto contenido de calcio y fósforo y una relación calcio a fósforo y otras propiedades (color, gusto, contenido en grasa, etc.) de leche para uso de 55 consumidores. La publicación afirma que el intercambio iónico extrae aproximadamente el 20% de calcio y fósforo de la leche. La publicación también describe la estabilización de la leche en polvo para esterilización, en particular usando intercambio iónico. Por ejemplo, los siguientes se dan como materiales de intercambio iónico útiles para

leche y productos lácteos: resinas de silicato de sodio y aluminio, resinas de tipo fenol-formaldehído sintéticas (Amberlita) y resinas de base poliestireno (Zeo-Karb 225). En estos métodos de intercambio iónico, la eficiencia de la extracción de calcio ha sido muy baja.

5 Una resina catiónica fuertemente ácida, es decir una resina catiónica fuerte, también se ha usado para extraer calcio de la leche. Un problema con esta solución es que una resina catiónica fuerte no sólo liga cationes bivalentes, tales como el calcio, sino también cationes de otras valencias, tales como sodio y potasio, lo cual no es deseable. Una desventaja de una resina catiónica fuerte es también su pobre eficiencia en extracción de calcio (40 a 60% de media) y baja capacidad, por lo cual esencialmente aún permanece algo de calcio en el producto. Por lo tanto, la
10 leche tratada con una resina catiónica fuerte no trabaja de la manera deseada en reemplazar el caseinato de sodio, por ejemplo, en preparados destinados a cocinar.

El documento de patente internacional WO 2005/013710 A1 divulga un proceso para producir un compuesto de proteínas que tiene un elevado porcentaje de la proteína del suero, en el que una corriente de leche es tratada con transglutaminasa. El documento de patente de EE.UU. US4096287 divulga leche descremada en polvo para mejorar el aroma, la textura y la atracción visual de productos lácteos fluidos.

15 **Breve descripción de la invención**

Es un objeto de la invención el desarrollar un método para reducir o eliminar los problemas e inconvenientes mencionados arriba. El objeto de la invención se consigue mediante un método caracterizado por lo que se enuncia en las reivindicaciones independientes. Realizaciones preferidas de la invención se divulgan en las reivindicaciones dependientes.

20 La invención se basa en la observación inesperada de que el calcio de la leche puede ser extraído eficientemente con una técnica de intercambio iónico usando una resina catiónica débil regenerada en forma de Na o K. Otra observación inesperada fue que el caseinato de sodio usado convencionalmente en la preparación de nata para cocinar y crema para café puede ser reemplazado por un preparado de leche en polvo baja en calcio hecho a partir de leche baja en calcio obtenida de acuerdo con la invención. Esto es inesperado porque el contenido en caseína
25 del preparado de leche en polvo de la invención es sólo alrededor de un tercio del contenido de caseinato de sodio.

Una ventaja del método de la presente invención es que el calcio puede ser extraído de la leche de una manera económica de manera esencialmente completa al tiempo que otros componentes deseados de la leche permanecen. El grado de extracción de calcio está por encima del 80%, típicamente por encima del 90%, preferiblemente por encima del 95% e incluso por encima del 98%. La capacidad de una resina catiónica débil, es decir, la cantidad de
30 leche a ser tratada, es también considerablemente más elevada que la de una resina catiónica fuerte; la resina catiónica débil puede usarse para tratar incluso dos veces la cantidad de producto en comparación con la misma cantidad de resina catiónica fuerte. Además, para regenerar una resina catiónica débil se requiere sólo alrededor de la mitad de la cantidad de producto químico requerida para regenerar una resina fuerte.

Otra ventaja del método de la invención es que en el método no quedan subproductos pobremente utilizables, como ocurre cuando se prepara caseinato de sodio, y el método es considerablemente más simple que el método de
35 preparación de caseinato de sodio. Además, la caseína de la leche se convierte, en el método de la invención, de una manera económica en una forma más ventajosa, es decir, en caseinato en forma de sal. Si se regenera una resina en forma de Na, el método produce leche cuya caseína está en forma de caseinato de Na y si una resina se regenera en forma de K, el método produce en correspondencia leche cuya caseína está en forma de caseinato de
40 K. Como se expuso arriba, los caseinatos mejoran la resistencia al calor de los productos lácteos.

También se observó que la leche en polvo baja en calcio obtenida por el método de la invención es útil como agente texturizante en productos lácteos sour, tales como yogur, y así afecta a su estabilidad generalmente de manera favorable.

Definiciones relacionadas con la invención

45 En conexión con la presente invención, la expresión "baja en calcio" se refiere a un producto lácteo, tal como la leche y la leche en polvo, cuyo contenido en calcio natural está reducido típicamente hasta un rango de como máximo 0,3 porcentaje en peso, preferiblemente como máximo 0,2 porcentaje en peso de la materia seca del producto.

La expresión "leche condensada" se refiere a un producto lácteo concentrado hecho extrayendo líquido de la leche y
50 que tiene un contenido en sólidos de típicamente al menos 20%, preferiblemente 20 a 55%.

En esta invención, la expresión "preparado lácteo" se refiere a cualquier preparado de base láctea líquido o semisólido. La porción de grasa del preparado lácteo puede ser o bien grasa de la leche o bien grasa vegetal. Ejemplos de tales preparados son natas y sucedáneos de nata, natas para cocinar y crema para cafés usadas típicamente en alimentos y bebidas calientes o calentados, cuyo contenido en grasa está generalmente en el rango
55 de 3 a 20%. Productos con un contenido en grasa de menos del 3% también son aplicables, incluso productos desnatados. En conexión con la presente invención, un preparado lácteo puede ser también un producto lácteo sour,

tal como yogur, nata fresca, leche agria, villi (leche agria viscosa, un producto lácteo típico finlandés) o cuajada. El contenido en grasa de estos productos puede variar desde 35 a 0%.

5 Las expresiones “nata para cocinar” y “crema para café” se refieren a productos de nata hechos de leche, cuyo contenido en grasa es inferior que la nata normal y los cuales están destinados a ser añadidos a los alimentos durante la cocción o al café cuando se hacen bebidas de café. El contenido en grasa de este tipo de nata para cocinar y crema para café está generalmente en el rango de 3 a 20%, típicamente 10 a 20% porcentaje en peso del peso total de nata, pero también puede ser menos de 3 porcentaje en peso, incluso desnatada.

10 La expresión “nata fresca” se refiere a nata o sucedáneo de nata agria con un contenido en grasa de aproximadamente 5 a 35 porcentaje en peso, típicamente 10 a 30 porcentaje en peso. El producto también se conoce como nata.

La expresión “leche descremada” se refiere a leche casi desnatada obtenida por separación y que tiene un contenido en grasa de como máximo 0,3 porcentaje en peso, preferiblemente como máximo 0,1 porcentaje en peso de leche.

15 La expresión “sucedáneo de nata” se refiere a una nata cuyo contenido en grasa es completa o parcialmente reemplazado por grasa vegetal. El producto puede, así, estar hecho también de leche descremada y grasa vegetal y posiblemente agua.

La expresión “intercambiador catiónico débil” se refiere a un intercambiador catiónico ligeramente ácido.

20 La expresión “recombinación” en los ejemplos de la presente solicitud se refiere a llevar un producto lácteo a la forma líquida disolviéndolo en líquido, generalmente agua, para obtener una mezcla que, en su contenido en materia seca, se corresponde con la solución original, por ejemplo, leche recombinada a partir de leche en polvo.

Descripción detallada de la invención

La invención se relaciona con un método para extraer calcio de la leche para producir leche baja en calcio, estando caracterizado el método por someter la leche a un tratamiento de intercambio iónico con una resina catiónica débil que está en forma de un ión metálico monovalente y a un tratamiento enzimático con transglutaminasa.

25 En el método de la invención, la resina catiónica débil usada está, preferiblemente, en forma de Na^+ o K^+ .

Los grupos funcionales de la resina catiónica son, preferiblemente, grupos carboxilo, pero también pueden ser grupos sulfato o clorometilo, por ejemplo.

30 El material base (portador) de la resina catiónica es materia orgánica, tal como polímero de poliacrilo o polímero de poliestireno cuyos grupos funcionales, tales como los arriba mencionados grupos carboxilo, sulfato o clorometilo, están reticulados. Las resinas de poliacrilato y poliestireno pueden ser ligadas con un agente reticulante adecuado, tal como divinilbenceno. Una resina portadora típica que es útil en el método de la invención es la resina de poliacrilato o resina de copolímero poliacrilo-divinilbenceno.

35 La operación de la resina catiónica se basa en el hecho de que la resina liga cationes con iones H^+ libres. La capacidad de intercambio iónico de la resina catiónica débil o débilmente ácida usada en el método de la presente invención se basa en la capacidad de los grupos funcionales, preferiblemente grupos carboxilo, para ligar y liberar iones que tienen la misma carga de acuerdo con el orden de afinidad.

40 En esta invención, es posible usar cualquier resina catiónica débil y hay varias disponibles comercialmente de diferentes fabricantes. Las resinas pueden diferir unas de otras en el tamaño de poro, número enlaces cruzados y capacidad de intercambio iónico. Propiedades típicas para un intercambiador catiónico débil usado de acuerdo con la invención son, por ejemplo, las siguientes:

Matriz: poliacrilato o copolímero de poliacrilo-divinilbenceno

Estructura: macroporosa

Grupo funcional: grupo carboxilo COO^-

Rango de pH funcional: 5 a 14

45 Peso (“peso de expedición”): 0,800 g/l en forma de H^+

Tamaño de partícula: diámetro medio 0,4 a 0,6 mm

Capacidad de retención de agua: 40 a 56%

Forma de ión: Na^+ o K^+

Una manera especialmente preferida es usar una resina catiónica débil basada en copolímero de acrilato/divinilbenceno que contiene grupos carboxilo como sus grupos funcionales y está en forma de Na^+ o K^+ .

5 En la práctica, el método de la invención se implementa de tal manera que la leche a ser tratada es circulada a través de una columna que contiene una resina catiónica débil en forma de Na^+ o K^+ y la leche baja en calcio que sale de la columna se recoge. La circulación se continúa en tanto en cuanto quede capacidad de intercambio iónico.

El método de la invención tiene, preferiblemente, como una fase previa la regeneración de la resina usando una regeneración en dos fases, por medio de la cual en la primera fase, la resina se regenera con ácido y, en la segunda fase, con base. El ácido usado en la regeneración es típicamente ClH o NO_3H y la base es NaOH o KOH , preferiblemente NaOH .

10 En la práctica, la regeneración se realiza como sigue: la resina es introducida en una columna. Se regenera primero con un ácido dirigiendo una solución ácida a través de la columna. Luego, la columna es enjuagada con agua y, a continuación, se hace la regeneración con base dirigiendo una solución básica a través de la columna. Durante la regeneración, la resina, típicamente, es movida y mezclada con aire a presión. Las cantidades requeridas de productos químicos de regeneración se calculan a partir de la cantidad de resina, el coeficiente de regeneración, la masa molar y el contenido del producto químico de regeneración; en la práctica, ésta es una cantidad estequiométrica multiplicada por el coeficiente de regeneración.

Tanto el tratamiento de intercambio catiónico como la regeneración se hacen, típicamente, a una temperatura de menos de $+15^\circ\text{C}$.

La regeneración usa, preferiblemente, una solución de NaOH como solución básica.

20 La materia prima usada en el método de la invención es, preferiblemente, leche descremada. El contenido en calcio de la leche descremada está generalmente en el rango de 0,11 a 0,13 porcentaje en peso, típicamente, aproximadamente 0,12 porcentaje en peso de leche (1,17 a 1,33 porcentaje en peso, típicamente 1,25 porcentaje en peso de materia seca de leche). En la leche, el calcio está presente como fosfatos, citratos y carbonatos.

25 El método de la invención produce leche baja en calcio que tiene un contenido en calcio de como máximo 0,03 porcentaje en peso, preferiblemente como máximo 0,02 porcentaje en peso de leche (como máximo 0,3 porcentaje en peso, preferiblemente como máximo 0,20 porcentaje en peso, de materia seca de leche). Con el método de la invención, el contenido en calcio de la leche puede reducirse de tal manera que el contenido en calcio de la leche baja en calcio producida sea como máximo 20 porcentaje en peso, preferiblemente como máximo 10 porcentaje en peso, y de manera especialmente preferible como máximo 5 porcentaje en peso del contenido en calcio de la leche usada como el material de partida.

30 La invención también se relaciona con la leche obtenida con el método.

35 Además, la invención se relaciona con un método para la producción de leche condensada o leche en polvo bajas en calcio usando como material de partida del método leche baja en calcio producida con el método descrito arriba. La leche condensada y la leche en polvo se producen evaporando y secando la leche baja en calcio producida de acuerdo con la invención.

40 Una realización de la invención para la producción de leche, leche condensada o leche en polvo bajas en calcio toma en consideración que el pH de la leche con cationes intercambiados obtenida de acuerdo con la invención es más elevado que el pH de la leche normal. Debido a que la leche neutralizada es más fácil de secar, el pH de la leche se ajusta cercano al neutro (por ejemplo 6,5 a 7,5) con un ácido débil adecuado, tal como ácido cítrico (por ejemplo ácido cítrico al 5%). La neutralización también mejora las propiedades de utilización de la leche con cationes intercambiados en otros productos.

La invención, así, se relaciona también con un método para la producción de leche condensada y leche en polvo bajas en calcio el cual comprende los pasos siguientes:

- a) producir leche baja en calcio con el método de la invención descrito arriba,
- 45 b) ajustar el pH de la leche baja en calcio con un ácido débil hasta el valor de 6,5 a 7,5,
- c) pasteurizar la leche,
- d) evaporar la leche pasteurizada hasta un contenido en sólidos de aproximadamente 20 a 55% para obtener leche condensada, y
- e1) recuperar la leche condensada, con lo cual se obtiene leche condensada baja en calcio, o
- 50 e2) secar la leche condensada, con lo cual se obtiene leche en polvo baja en calcio.

El ácido débil usado en el paso b puede ser ácido cítrico, por ejemplo. La pasteurización del paso c se realiza bajo

condiciones convencionales de una manera convencional per se. El secado del paso e2 se realiza típicamente por secado por atomización de una manera conocida per se.

5 Con el tratamiento por intercambio catiónico de la invención, es posible extraer al menos el 80%, preferiblemente al menos el 90% y de manera especialmente preferible al menos el 95% del calcio de la leche. La leche en polvo normal hecha a partir de leche descremada contiene aproximadamente 11.200 a 12.800 mg/kg (1,17 a 1,33 porcentaje en peso de la materia seca de la leche) de calcio. Como ejemplo, puede resaltarse que cuando este tipo de leche se trató de acuerdo con la invención con un intercambiador catiónico débil y se procesó después a leche en polvo, el contenido en calcio de la leche en polvo obtenida fue 390 mg/kg. Así, pudo extraerse más del 95% del calcio. Para comparación, puede resaltarse también que el contenido en calcio de la leche en polvo hecha a partir de 10 leche correspondiente tratada con un intercambiador de cationes fuerte fue 6.200 mg/kg. Fue posible, así, extraer sólo aproximadamente el 50% del calcio con una resina catiónica fuerte. El buen grado de extracción de calcio usando un intercambiador de cationes débil también se muestra en los ejemplos 1 y 2 presentados más adelante en esta memoria.

La invención también se relaciona con la leche condensada y la leche en polvo así obtenidas.

15 El contenido en calcio de la leche condensada producida con el método de la invención es como máximo 0,3 porcentaje en peso, preferiblemente como máximo 0,2 porcentaje en peso de la materia seca de la leche condensada.

20 El contenido en calcio de la leche en polvo producida con el método de la invención es como máximo 0,3 porcentaje en peso, preferiblemente como máximo 0,2 porcentaje en peso y, de manera especialmente preferible, como máximo 0,1 porcentaje en peso de la materia seca de la leche en polvo.

25 De acuerdo con la presente invención, las propiedades de la leche con cationes intercambiados o baja en calcio, leche condensada baja en calcio y, especialmente, leche en polvo baja en calcio como agentes texturizantes en los preparados lácteos puede ser mejorada más tratando la leche, leche condensada o leche en polvo con transglutaminasa. El uso de transglutaminasa en el tratamiento de leche con cationes intercambiados proporciona una ventaja mejor que en el tratamiento de leche normal, cuando se produce leche en polvo. La transglutaminasa forma enlaces cruzados entre la lisina y los aminoácidos de glutamina. La enzima forma enlaces cruzados especialmente buenos en la leche tratada con una resina catiónica débil. El tratamiento enzimático mejora las propiedades espesantes de la leche en polvo en yogures, por ejemplo.

30 El tratamiento enzimático puede realizarse después del tratamiento de intercambio catiónico antes del control de pH en el paso b o a la leche en polvo acabada después del paso e1.

En el método de la invención, la cantidad de enzima transglutaminasa puede ser, por ejemplo, 0,1 a 500 U/g de leche en polvo o materia seca de leche.

35 De acuerdo con un aspecto, la presente invención se relaciona también con leche, leche condensada o leche en polvo bajas en calcio que tienen un contenido en calcio de como máximo 0,3% de la materia seca de la leche, leche condensada o leche en polvo, respectivamente, y las cuales son tratadas con transglutaminasa. De acuerdo con una realización, el pH de la leche o leche condensada bajas en calcio usadas para producir este tipo de leche, leche condensada o leche en polvo se ajusta hasta el 6,5 a 7,5 con un ácido débil, tal como ácido cítrico. El contenido en calcio de la leche, leche condensada o leche en polvo bajas en calcio de la invención es, preferiblemente, como 40 máximo 0,2% de la materia seca de leche, leche condensada o leche en polvo. La leche, leche condensada o leche en polvo bajas en calcio de la invención se produce, preferiblemente, con el método de la invención descrito arriba.

45 Además, se ha encontrado, de acuerdo con la invención, que la leche baja en calcio o la leche condensada baja en calcio o la leche en polvo hecha a partir de ella puede usarse a la manera del caseinato de sodio como un agente estabilizador en preparados lácteos destinados para su uso en cocina o para añadir a bebidas de café para mejorar su resistencia al calor. Dichos productos pueden, también, usarse como agentes texturizantes para preparados lácteos. En ciertos productos lácteos, tal como típicamente en yogures, puede ser deseable tener una consistencia espesa. Los ejemplos que siguen muestran que la leche en polvo baja en calcio puede usarse bien como agente espesante en la preparación de yogur.

50 La invención, así, se relaciona también con el uso de leche, leche condensada o leche en polvo bajas en calcio, las cuales tienen un contenido en calcio de como máximo 0,3 porcentaje en peso seco, de la invención o preparadas mediante un método de la invención, como agente estabilizante y/o agente texturizante en preparados lácteos. Un preparado lácteo es típicamente un preparado de base láctea usado en alimentos calientes o calentados, por ejemplo, crema para café, nata para cocinar, o nata fresca, o sucedáneo de nata o un producto lácteo sour, tal como yogur, leche agria, viili o cuajada. Esto es sorprendente puesto que el contenido en caseína de la leche en polvo de la invención es sólo alrededor de un tercio del contenido en caseína del caseinato de sodio e incluso el contenido 55 total de proteína es menos de la mitad del correspondiente contenido de caseinato de sodio en la misma dosificación.

De acuerdo con la invención, es posible usar aproximadamente del 5 al 50% de leche baja en calcio,

aproximadamente del 1 al 25% (dependiendo de la materia seca de la leche condensada) de leche condensada baja en calcio y aproximadamente del 0,5 al 5%, preferiblemente del 1 al 3% de leche en polvo baja en calcio del peso de un preparado lácteo usado para cocinar.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención.

5 Ejemplos

Los ejemplos que siguen describen la producción de leche y leche en polvo bajas en calcio (Ejemplos comparativos 1 a 4) y el uso de leche en polvo en crema para café y nata para cocinar (Ejemplos comparativos 5 a 7). Los ejemplos muestran que la leche en polvo baja en calcio aumenta y, en algunos, casos incluso mejora la resistencia al calor de los preparados lácteos a la manera del caseinato de sodio y que es bien adecuado para la estabilización y como agente texturizante de preparados lácteos.

El ejemplo 8a describe la preparación de una leche en polvo tratada con enzimas (tratada con transglutaminasa).

Los ejemplos 8 y 9 describen el efecto de la enzima transglutaminasa sobre la leche en polvo baja en calcio. Los ejemplos muestran que el efecto favorable de la transglutaminasa sobre las propiedades de la leche en polvo es especialmente notorio en la leche en polvo baja en calcio.

15 Los ejemplos usaron, como resina catiónica débil, resina Relite NEXC05 (fabricante Mitsubishi Chemical Co.) que tiene las propiedades siguientes:

Matriz: copolímero de acrilato/divinilbenceno (DVB) poroso

Grupo funcional: ácido carboxílico

Tamaño de partícula: 0,425 +/- 1,18 mm

20 Peso ("peso de expedición"): 0,800 g/l (en forma de H⁺)

Estado físico: partículas esféricas transparentes, amarillo claro

Capacidad de retención de agua: 43 a 56%

Forma de ión: H⁺ o Na⁺

Capacidad de intercambio iónico: mínimo 4,4 equivalentes/l

25 EJEMPLO 1A (regeneración de resina)

Primera fase de regeneración: Una solución ácida al 5 por ciento (ácido clorhídrico) se alimentó desde debajo en una columna de intercambio iónico a través de la resina y se removió desde la parte superior. Se ajustó el caudal para ser adecuado con respecto a la cantidad de resina, por ejemplo, 5 BV/h (BV = volumen de lecho, cantidad de resina en litros) Durante la regeneración, la resina fue movida y mezclada por medio de aire a presión. Cuando la cantidad de ácido entera hubo sido alimentada en la columna, la resina fue enjuagada con agua desde el fondo hacia la parte superior. La cantidad de agua se ajustó de forma que cualquier exceso de ácido fuera extraído de la columna. La resina fue mezclada con aire a presión también después del enjuagado.

Segunda fase de regeneración: Se alimentó una solución básica al 3 por ciento (hidróxido sódico o hidróxido potásico) desde debajo en una columna de intercambio iónico y se removió desde la parte superior. El proceso fue similar a la regeneración ácida. Después de la base, la resina fue enjuagada de forma que la conductividad del agua saliente fuera como máximo 0,7 mS/cm. Después de esto, la resina estuvo lista para el intercambio iónico. El nivel de la resina se controló de forma que nunca estuviera por encima del nivel de líquido.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

40 Leche desnatada fría (por debajo de +6 °C) con un contenido en calcio de aproximadamente 0,13% se alimentó desde la parte superior en una columna rellena con resina Relite NEXC05 regenerada en forma de Na⁺ de la manera descrita arriba. La tasa de circulación fue 5 a 8 BV/h, por ejemplo. Inicialmente, la leche saliente se mezcló con el agua de la columna y no se recuperó hasta que el contenido en materia seca del flujo de salida fue suficientemente elevado (por encima del 6%), momento en el cual la leche se recogió en un recipiente. La circulación se continuó mientras que la resina tuvo alguna capacidad de intercambio iónico, es decir, al menos 40 x volumen de resina (BV). El contenido en calcio de la leche saliente se monitorizó según fue necesario con la fluctuación del calcio (el límite inferior se estableció en 0,05% de calcio, por ejemplo, momento en el cual se detuvo la circulación). Después de la circulación, la resina fue enjuagada con agua y la leche con cationes intercambiados se extrajo de la columna. La resina fue regenerada para el siguiente uso como de describió arriba.

Los resultados de extracción de calcio de la leche desnatada se muestran en la tabla 1. La carga en el ensayo fue

ES 2 651 348 T3

25.000 l de leche desnatada. Los resultados muestran que fue posible extraer completamente el calcio de la leche desnatada hasta un volumen de columna de 17,5.

Tabla 1

BV	Ca (% de peso de leche)	Ca (% de materia seca de leche)	pH
0	0,1323	1,4	6,68
3,5	0	0	8,15
7	0	0	8,07
10,5	0	0	8
14	0	0	7,95
17,5	0	0	7,88
21	0,0024	0,026	7,76
24,5	0,0048	0,052	7,64

5 EJEMPLO COMPARATIVO 2

A partir de leche desnatada con un contenido en calcio de aproximadamente 0,13% se extrajo calcio como se describió en el ejemplo 1, excepto en que la carga fue de 28.000 litros de leche y el pH de la leche con cationes intercambiados obtenida se ajustó cuando la leche salía de la columna. El pH final de la carga entera fue 6,8. Los resultados se muestran en la tabla 2. Los resultados muestran que fue posible extraer completamente el calcio de la

10

Tabla 2

BV	Ca (% de peso de leche)	Ca (% de materia seca de leche)	pH
2,9	0	0	9,28
5,8	0	0	7,08
8,7	0	0	7,37
11,6	0	0	6,7
14,5	0	0	6,82
17,4	0	0	6,83
20,3	0	0	7,11
23,2	0	0	6,82
26,1	0	0	6,67
29	0	0	6,81
31,9	0	0	8,03
34,8	0	0	7,97
37,7	0,0016	0,017	8
40,6	0,0104	0,113	7,84
43,5	0,0216	0,234	7,68

ES 2 651 348 T3

46,6	0,028	0,304	7,6
------	-------	-------	-----

EJEMPLO COMPARATIVO 3

5 Se preparó leche en polvo a partir de la leche desnatada baja en calcio con cationes intercambiados preparada en el ejemplo 1. El pH de la leche, el cual era 7,2, se ajustó primero con ácido cítrico al 2 por ciento hasta 7,0 a 10 °C. La leche desnatada neutralizada se pasteurizó (80 °C/30 s) y evaporó hasta un nivel de materia seca de 35 a 36%. Después de esto, el concentrado fue secado con secado por atomización como la leche en polvo normal. El pH del polvo acabado en una solución al 10 por ciento fue 7,1 y su contenido en Ca 0,04% de la materia seca de la leche en polvo.

EJEMPLO COMPARATIVO 4

10 Se preparó leche en polvo a partir de la leche desnatada baja en calcio con cationes intercambiados preparada en el ejemplo 2 pasteurizando (80 °C/30 s) la leche y evaporándola hasta un nivel de materia seca de 33%. Después de esto, el concentrado fue secado con secado por atomización como la leche en polvo normal. El pH del polvo acabado en una solución al 10 por ciento fue 6,9 y su contenido en Ca 0,07% de la materia seca de la leche en polvo.

15 EJEMPLO COMPARATIVO 5

20 La aptitud de la leche en polvo baja en calcio se ensayó en la preparación de crema para café. Se prepararon cinco cargas de 20 litros de crema para café y se trataron en equipos de proceso a pequeña escala. El contenido en grasa de la crema se ajustó de forma que el contenido en grasa final de cada carga fuera 10%. Caseinato de sodio comercial se añadió en una carga. Diferentes cantidades de leche en polvo baja en calcio recombinada de la invención se añadieron a las otras cargas de tal manera, no obstante, que el contenido en proteína del producto fuera estandarizado con la leche en polvo desnatada normal con un contenido en calcio de 1,3% de la materia seca de la leche en polvo.

25 Los productos fueron tratado con UHT a 140 °C/3 s, momento en el cual se realizó una homogeneización en dos fases aséptica 20/5 MPa. Se tomaron muestras asépticas de las cargas en botellas. Las composiciones de los productos fueron como sigue:

Carga A: 1,8% de caseinato de sodio, resto crema (comparativa)

Carga B: 2,6% leche en polvo baja en calcio, 15,4% agua, resto crema.

Carga C: 2,08% leche en polvo baja en calcio y 0,52% leche en polvo desnatada, 15,4% agua, resto crema.

Carga D: 1,56% leche en polvo baja en calcio y 1,04% leche en polvo desnatada, 15,4% agua, resto crema.

30 Carga E: 1,04% leche en polvo baja en calcio y 1,56% leche en polvo desnatada, 15,4% agua, resto crema.

La leche en polvo baja en calcio usada en las cargas B a E se preparó de acuerdo con el ejemplo comparativo 3 y su contenido en calcio fue 0,04% de la materia seca de la leche en polvo.

35 En un ensayo de café, 10 ml de bebida de café fresca se calentaron hasta una temperatura deseada. Se añadió 1 ml de crema al café y se mezcló rápidamente. El café crema se examinó visualmente para ver si la crema espesó en el café o no. El resultado del ensayo de café se dio a la temperatura más elevada a la cual la crema aún no había espesado. El ensayo de café se realizó sobre las muestras a 2 días, 1 mes y 3 meses. Los resultados del ensayo de café se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

	2 días	1 mes	3 meses
Carga A	99 °C	98 °C	---*
Carga B	98 °C	94 °C	96 °C
Carga C	94 °C	90 °C	94 °C
Carga D	92 °C	90 °C	94 °C
Carga E	90 °C	88 °C	90 °C

* Muestra estropeada por contaminación microbiológica

En producción normal, un resultado suficiente de un ensayo de café es 85 °C. Cuando se está desarrollando un producto y un proceso, el resultado debe, no obstante, ser mejor que esto, preferiblemente al menos 90 °C para obtener un resultado aceptable en producción con suficiente probabilidad dentro de las variaciones normales de parámetros del proceso.

- 5 La serie de ensayos realizados muestra claramente cómo la leche en polvo baja en calcio puede proporcionar casi la misma resistencia al café que con caseinato de sodio (carga A). También muestra que usando al menos 1,56% de leche en polvo baja en calcio (carga D), se consigue suficiente resistencia al café en la práctica. Además, muestra claramente que la leche en polvo desnatada normal como tal no es suficiente para reemplazar el caseinato de sodio, porque la resistencia al café decrece uniformemente cuando la cantidad de leche en polvo baja en calcio decrece y la cantidad de leche en polvo desnatada aumenta (cargas B a E).

EJEMPLO COMPARATIVO 6

- 15 Se preparó crema para café con un aparato de una escala de producción normal y las composiciones de producto de las cargas A (comparativa) y C descritas en el ejemplo comparativo 5. El tamaño de las cargas preparadas fue 2.000 kg. La fórmula y el proceso fueron como en el ejemplo 5 excepto en que el producto fue envasado en envases de Tetra Brik asépticos de 2 ml. La resistencia al café de las cargas se ensayó con el ensayo de café hasta la edad de 17 semanas. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

	2 días	2 semanas	4 semanas	6 semanas	9 semanas	15 semanas	17 semanas
Carga A (cas. Na)	---*	92 °C	92 °C	92 °C	92 °C	90 °C	86 °C
Carga B (polvo cx)	94 °C	94 °C	94 °C	94 °C	92 °C	92 °C	90°C

*El resultado se ha perdido

- 20 De acuerdo con los resultados, el caseinato de sodio podría reemplazarse por una cantidad casi correspondiente de leche en polvo baja en calcio. Debido a que la cantidad entera de leche en polvo desnatada y parte de la leche en polvo baja en calcio se usó en recombinación con agua, la cantidad añadida real es incluso más pequeña que esto. La resistencia al café fue igualmente buena, incluso mejor que cuando se usa caseinato de sodio.

EJEMPLO COMPARATIVO 7

- 25 Se prepararon dos cargas de nata para cocinar (contenido en grasa 15%) con un aparato de una escala de producción normal y se añadió a la carga A 1,5% de caseinato de sodio comercial y se añadió a la carga B 1,5% de leche en polvo baja en calcio hecha de acuerdo con el ejemplo 4 y que tenía un contenido en calcio de 0,05% de la materia seca de la leche en polvo. El tamaño de las cargas preparadas fue 3.000kg. Con la excepción de dichas sustancias, las fórmulas eran idénticas (ingredientes incluidos: nata, citrato de sodio, goma guar, almidón modificado, leche recombinada y agua). Los procesos de preparación fueron también idénticos y comprendieron disolución, tratamiento UHT (140 °C/3 s) y homogeneización (180/40 bar) de los polvos. Los productos fueron envasados en envases de Tetra Brik asépticos de 2 dl. La cantidad de suero que se separó de las cargas y su resistencia a la cocción se evaluó hasta la edad de 17 semanas.

La cantidad de suero separado se midió pesando. Se obtuvieron los resultados siguientes:

Tabla 5: Cantidad de suero separado en gramos

	Carga A (Comparativa)	Carga B
3 semanas	0,8	0,1
4 semanas	1,3	0,1
8 semanas	4,3	0,3
9 semanas	4,5	0,3
10 semanas	4,6	0,2

12 semanas	7,0	1,0
13 semanas	6,0	0,7
15 semanas	8,5	1,0
17 semanas	9,0	1,5

Debido a que el suero separado se midió cada vez de un envase nuevo, se revelan las diferencias relacionadas con el envase, en cuyo caso, la cantidad de suero en el fondo puede también parecer que decrece. De acuerdo con el resultado, la separación de suero al fondo del envase permaneció bien bajo control cuando se usó leche en polvo baja en calcio y fue menos que cuando se usó caseinato de sodio.

La resistencia a la cocción se midió colocando dos filetes de pollo marinados y 200 g de nata para cocinar en una cazuela de horno. El alimento se cocinó en el horno a 200 °C durante una hora. Después de esto, se evaluó organolépticamente la textura de la nata. Se prestó especial atención a si la nata permaneció homogénea o con escamas duras o espesada. El ensayo fue muy extremo; un resultado satisfactorio en el ensayo de pollo al horno significa usualmente que la nata también trabaja bien en casi todos los demás alimentos. Se obtuvieron los resultados siguientes:

Tabla 6: Resistencia a la cocción

	Carga A (Comparativa)	Carga B
9 semanas	Homogénea, ligeramente escamosa	Homogénea, ligeramente escamosa
17 semanas	Homogénea, unos pocas escamas pequeñas	Homogénea, unos pocas escamas pequeñas

La resistencia a la cocción no se ensayó cuando estaba fresca, debido a que usualmente surgen problemas sólo después de un almacenamiento de larga duración. La resistencia al calentamiento de la nata para cocinar preparada con leche en polvo baja en calcio es tan buena como cuando se usa caseinato de sodio.

EJEMPLO 8A

Se recombinaron leche en polvo para temperatura media normal y leche en polvo de cationes intercambiados baja en calcio en una solución al 11 por ciento en agua con cationes intercambiados a 40 °C. La leche en polvo baja en calcio se preparó de acuerdo con el ejemplo comparativo 3 y su contenido en calcio era 0,04% de la materia seca de la leche en polvo. El contenido en calcio de la leche en polvo para temperatura media era 1,25% de la materia seca de la leche en polvo. Se mejoró la disolución con un mezclador magnético y un mezclador de varillas. Se hicieron 2.000 g de solución de ambas leches en polvo. Cuando se hubieron disuelto los polvos, las soluciones se dividieron en dos porciones de 1.000 g. En una porción, se añadieron 40 U/l de enzima transglutaminasa (TG-YG, actividad 100 U/g, Ajinomoto, Japón), con lo cual la dosificación de transglutaminasa por polvo fue 350 U/kg de leche en polvo. La actividad de la enzima se determinó con un proceso con hidroxamato descrito en la publicación de Folk, J.E. & Cole, P.W., Mechanism of Action of Guinea Pig Liver Transglutaminase, J. Biol. Chem., 241 (1.966) 5.518 a 5.525.

Las soluciones así obtenidas se mezclaron y, después de mezclar, se permitió que la enzima trabajase sin mezclar durante dos horas a 40 °C. Después de esto, cada solución se calentó a 72 °C mientras se mezclaba y se enfrió por debajo de 10 °C, con lo cual la enzima transglutaminasa se volvió inactiva. Todas las cuatro soluciones se liofilizaron, molieron a polvo y usaron en ensayo de yogur de acuerdo con los ejemplos 8 y 9 siguientes.

EJEMPLO 8

El ejemplo describe el aumento en espesura en yogur desnatado con diferentes leches en polvo.

En 1.960 g de leche desnatada se añadieron 40 g de leche en polvo desnatada (2%), siendo la leche en polvo desnatada o bien leche en polvo normal para temperatura media (mp) (contenido en Ca 1,25% de la materia seca de la leche en polvo), leche en polvo con cationes intercambiados (cx mp) (contenido en Ca 0,02% de la materia seca de la leche en polvo), leche en polvo desnatada tratada con transglutaminasa (TG mp) (contenido en Ca 1,25% de la materia seca de la leche en polvo) o leche en polvo de la invención con iones intercambiados tratada con transglutaminasa (TG cx mp) (contenido en Ca 0,02% de la materia seca de la leche en polvo). Todos los polvos

5 fueron liofilizados. El polvo se disolvió en leche a aproximadamente 40 °C. Después de esto, la leche se calentó hasta 93 °C durante 10 minutos y se enfrió hasta 42 °C. Como agente agriante, se añadieron 60 g de yogurt no aromatizado. Se dejó que la leche sour a 42 °C durante aproximadamente 5 horas, tiempo durante el cual el pH se redujo hasta 4,5. El yogur fue enfriado en un baño de agua hasta por debajo de 10 °C mientras se mezclaba cuidadosamente. Los yogures fueron almacenados a +5 °C durante tres semanas. Las medidas y evaluaciones se hicieron una vez por semana.

Tabla 7. Viscosidades del yogur (Pa s) durante el almacenamiento

Tiempo (días)	Comparativa=mp	TG mp	TG cx mp	Cx mp
1	1,291	1,364	1,720	1,248
8	1,572	1,582	1,956	1,482
14	1,521	1,687	2,055	1,642

10 Los resultados muestran que la leche de la invención con iones intercambiados tratada con transglutaminasa proporcionó la textura más espesa y la viscosidad más elevada para el yogur. En textura, todos los yogures fueron suaves y tuvieron un gusto agradable. Los pHs de los yogures se muestran en la tabla 2.

Tabla 8. pHs del yogur durante el almacenamiento a 5 °C

Tiempo (días)	Comparativa=mp	TG mp	TG cx mp	Cx mp
0	4,54	4,56	4,50	4,53
1	4,37	4,41	4,32	4,36
8	4,22	4,25	4,24	4,2
14	4,17	4,18	4,14	4,17

Los resultados muestran que todos los yogures agriaron muy uniformemente.

15 Además, la separación de suero del yogur fue monitorizada durante el almacenamiento (tabla 9).

Tabla 9. Separación de suero en los yogures durante el almacenamiento

Tiempo (días)	Comparativa=mp	TG mp	TG cx mp	Cx mp
1	Ningún suero	Ningún suero	Ningún suero	Ningún suero
8	Suero	Algo de suero	Muy poco suero	Suero
14	Suero	Un poco de suero	Ningún suero	Muy poco suero

20 La separación de suero durante el almacenamiento fue la menor cuando se usaba la leche en polvo de la invención con cationes intercambiados tratada con transglutaminasa (TG cx mp). El segundo menor suero se separó cuando se usaba la leche en polvo con cationes intercambiados (cx mp).

EJEMPLO 9

El ejemplo describe la preparación de yogur enteramente con leche en polvo de tal manera que el 20% del polvo es reemplazado por diferentes leches en polvo.

25 Los yogures se hicieron como en el ejemplo 8, pero la leche fue preparada a partir de leche en polvo para temperatura media por recombinación, con lo cual se disolvieron 178 g de leche en polvo a 40 °C en 1.740 g de agua. En la leche recombinada así obtenida, se añadieron 44 g (20% de la cantidad de polvo entera) de o bien leche en polvo para temperatura media normal (mp), leche en polvo con cationes intercambiados (cx mp), leche en polvo desnatada tratada con transglutaminasa (TG mp) o leche en polvo de la invención con cationes intercambiados tratada con transglutaminasa (TG cx mp). Los contenidos en calcio de éstas era el mismo que el dado en el ejemplo 8. Después de que se hubo disuelto el polvo, la mezcla se trató térmicamente y se enfrió como en el ejemplo 8.

30

Como agentes agriantes, se añadieron 60 g de yogur no aromatizado y el yogur fue preparado como en el ejemplo 8. Las muestras fueron almacenadas a +5 °C durante tres semanas. Los resultados de viscosidad se muestran en la tabla 10.

5 Tabla 10. Viscosidades (Pa s) de los yogures hechos a partir de polvo durante el almacenamiento

Tiempo (días)	Comparativa=mp	TG mp	TG cx mp	Cx mp
1	1,152	1,290	1,926	1,795
7	1,335	1,422	1,914	1,923
12	1,280	1,338	1,750	1,603
21	1,589	1,668	2,248	2,103

Los pHs de los yogures durante el almacenamiento se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Los pHs de yogures hechos a partir de polvo durante el almacenamiento a 5 °C

Tiempo (días)	Comparativa=mp	TG mp	TG cx mp	Cx mp
0	4,62	4,59	4,64	4,62
1	4,54	4,47	4,45	4,46
7	4,37	4,30	4,30	4,32
12	4,33	4,27	4,25	4,29
21	4,31	4,23	4,23	4,24

10 Cuando se prepara yogur a partir de polvo, la separación de suero del producto es un riesgo especial. Esto se monitorizó durante el almacenamiento evaluando la cantidad de suero recogida en la parte superior del yogur. Los resultados están en la tabla 12.

Tabla 12. La separación de suero en yogur durante el almacenamiento

Tiempo (días)	Comparativa=mp	TG mp	TG cx mp	Cx mp
7	Suero	Suero	Ningún suero	Un poco de suero
12	Suero	Un poco de suero	Muy poco suero	Un poco de suero
18	Suero	Suero	Ningún suero	Suero

15 Los resultados muestran que cuando se hizo yogur a partir de leche en polvo, la textura más espesa se obtuvo usando un reemplazamiento del 20% con leche en polvo de la invención con cationes intercambiados tratada con transglutaminasa (TG cx mp). Una viscosidad casi igual se obtuvo con la leche en polvo con cationes intercambiados de la invención (cx mp). En el ensayo, todos los yogures agriaron de manera muy similar. La menor separación de suero durante el almacenamiento fue cuando se usó la leche en polvo de la invención con cationes intercambiados tratada con transglutaminasa (TG cx mp) como sustancia de reemplazamiento. El segundo menor suero se separó cuando se usó la leche en polvo con cationes intercambiados de la invención (cx mp).

20

REIVINDICACIONES

1. Un método para extraer calcio de la leche para la producción de leche baja en calcio, caracterizado por que la leche es sometida a un tratamiento de intercambio iónico con una resina catiónica débil en la forma de un ión metálico monovalente, y a un tratamiento enzimático con transglutaminasa.
- 5 2. Un método como el reivindicado en la reivindicación 1, caracterizado por que la resina catiónica está en forma de Na^+ o K^+ , preferiblemente en forma de Na^+ .
3. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el grupo funcional de la resina catiónica es un grupo carboxilo.
- 10 4. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la resina catiónica es una resina de base copolímero de acrilato/divinilbenceno.
5. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el método comprende la regeneración de la resina usando una regeneración en dos fases, en el que en la primera fase la resina es regenerada con ácido y en la segunda fase con base.
- 15 6. Un método como el reivindicado en la reivindicación 5, caracterizado por que el ácido es ClH o NO_3H y la base es NaOH o KOH , preferiblemente NaOH .
7. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el material de partida del método es leche descremada.
8. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el producto obtenido es leche baja en calcio con un contenido en calcio de como máximo 20%, preferiblemente como máximo 10% y de manera particularmente preferible como máximo 5% del calcio de la leche usada como material de partida.
- 20 9. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el contenido en calcio de la leche baja en calcio producida es como máximo 0,3 porcentaje en peso, preferiblemente como máximo 0,2 porcentaje en peso de la materia seca de la leche.
- 25 10. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el pH de la leche baja en calcio obtenida se ajusta con un ácido débil hasta el valor de aproximadamente 6,5 a 7,5.
11. Un método para la producción de leche condensada y leche en polvo bajas en calcio, caracterizado por que se usa como material de partida una leche baja en calcio preparada mediante un método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 30 12. Un método como el reivindicado en la reivindicación 11, caracterizado por que el método comprende los pasos de:
 - a) producir leche baja en calcio con el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,
 - b) ajustar el pH de la leche baja en calcio con un ácido débil hasta el valor de 6,5 a 7,5,
 - c) pasteurizar la leche,
 - 35 d) evaporar la leche pasteurizada hasta un contenido en sólidos de aproximadamente 20 a 55% para obtener leche condensada, y
 - e1) recuperar la leche condensada, con lo cual se obtiene leche condensada baja en calcio, o
 - e2) secar la leche condensada, con lo cual se obtiene leche en polvo baja en calcio.
- 40 13. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el ácido débil es ácido cítrico.
14. Un método como el reivindicado en la reivindicación 12, caracterizado por que el paso e2 se realiza mediante secado por atomización.
15. Un método como el reivindicado en las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado por que el tratamiento enzimático se realiza después del paso a o e1.
- 45 16. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la transglutaminasa se añade en una cantidad de 0,1 a 500 U/g de le en polvo o materia seca de leche.
17. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, caracterizado por que el

contenido en calcio de la leche condensada obtenida es como máximo 0.3 porcentaje en peso, preferiblemente como máximo 0,2 porcentaje en peso de la materia seca de la leche condensada.

5 18. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, caracterizado por que el contenido en calcio de la leche en polvo obtenida es como máximo 0.3 porcentaje en peso, preferiblemente como máximo 0,2 porcentaje en peso de la materia seca de la leche en polvo.

19. Leche, leche condensada y leche en polvo bajas en calcio caracterizadas por que su contenido en calcio es como máximo 0,3% de la materia seca de la leche, leche condensada o leche en polvo, respectivamente, y son tratadas con enzima transglutaminasa.

10 20. Leche, leche condensada y leche en polvo bajas en calcio como las reivindicadas en la reivindicación 19, caracterizadas por que el pH de la leche o leche condensada bajas en calcio usadas en la preparación de la leche, leche condensada o leche en polvo se ajusta con un ácido débil hasta el valor de aproximadamente 6,5 a 7,5.

21. Leche, leche condensada y leche en polvo bajas en calcio como las reivindicadas en la reivindicación 20, caracterizadas por que el ácido débil es ácido cítrico.

15 22. Leche, leche condensada y leche en polvo bajas en calcio como las reivindicadas en cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, caracterizadas por que su contenido en calcio es como máximo 0,2% de la materia seca de la leche, leche condensada o leche en polvo.

23. Leche, leche condensada y leche en polvo bajas en calcio como las reivindicadas en cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, caracterizadas por que se preparan con un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

20 24. Un uso de leche, leche condensada y leche en polvo bajas en calcio las cuales tienen un contenido en calcio de como máximo 0,3 porcentaje en peso seco, como agente estabilizante y/o texturizante en un preparado lácteo, caracterizado por que la leche, leche condensada o leche en polvo bajas en calcio se preparan con un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 o que son un producto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22.

25 25. El uso como el reivindicado en la reivindicación 24 como agente texturizante en productos lácteos agrios, tales como yogur, leche agria, "viili" o cuajada.

26. El uso como el reivindicado en la reivindicación 24 como agente estabilizante en alimentos calientes o calentados, tales como crema para café, nata para cocinar o nata fresca o sucedáneo de nata.

30 27. El uso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26, caracterizado por que se usa aproximadamente 5 a 50 porcentaje en peso de leche baja en calcio, aproximadamente 1 a 25 porcentaje en peso de leche condensada baja en calcio y aproximadamente 0.5 a 5 porcentaje en peso, preferiblemente 1 a 3 porcentaje en peso de leche en polvo baja en calcio, del peso del preparado lácteo.