

62



CSA046382



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organizado por
Digitalización CSA Ltda

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones



PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

07-68983

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

PROCESO TRATAMIENTO DE HEMIHDRATO DE SULFATO DE CALCIO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

THE NUGYP CORP.

DOMICILIO

FLAMBOROUGH, ONTARIO, CANADA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO
C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-068983- -00000-0000

Fecha: 2009-07-03 16:42:17 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 200

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

- 1

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☒ Capítulo I.

☐ Capítulo II.

2
SOLICITANTE
(71)

Nombre: THE NUGYP CORP.
Sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Canadá.

Dirección: 7 Innovation Drive, Unit 122,
Flamborough,
Ontario L9H 7H9,
Canada

Domicilio: Flamborough,
Ontario,
Canada

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3
REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: EMILIO FERRERO
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@cavelier.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

438.019

T.P

31.929

4
INVENTOR (ES)
(72)

1. Robert Byron BRUCE
2145 Devlin Drive,
Burlington,
Ontario L7P 3C6,
Canada

2. Mark Richard FLUMIANI
142 Osborn Avenue,
Brantford,
Ontario N3T 6S1,
Canada

3. Charles E. BLOW
32 Newark Road,
Bassingham, Lincoln,
Lincolnshire England LN5 9HA,
Gran Bretaña

5
PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/CA2007/002300

Fecha: 17 de diciembre de 2007

Publicación Internacional No. WO 2008/074137 A1

Fecha: 26 de junio de 2008

6
Título (54)
PROCESO DE TRATAMIENTO DE HEMIHDRATO DE SULFATO DE CALCIO

7
Clasificación Internacional (51) C04B 011/002

8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	<u>US</u>	<u>20 de diciembre de 2006</u>	<u>60/871,039</u>

9

Comprobante de pago No.: 09-32,751**Fecha:** 5 de mayo de 2009**Comprobante de pago No.:** 09-36,665**Fecha:** 18 de mayo de 2009**Comprobante de pago No.:** 09-39,900**Fecha:** 1º de junio de 2009**Comprobante de pago No.:** 09-46,101**Fecha:** 23 de junio de 2009

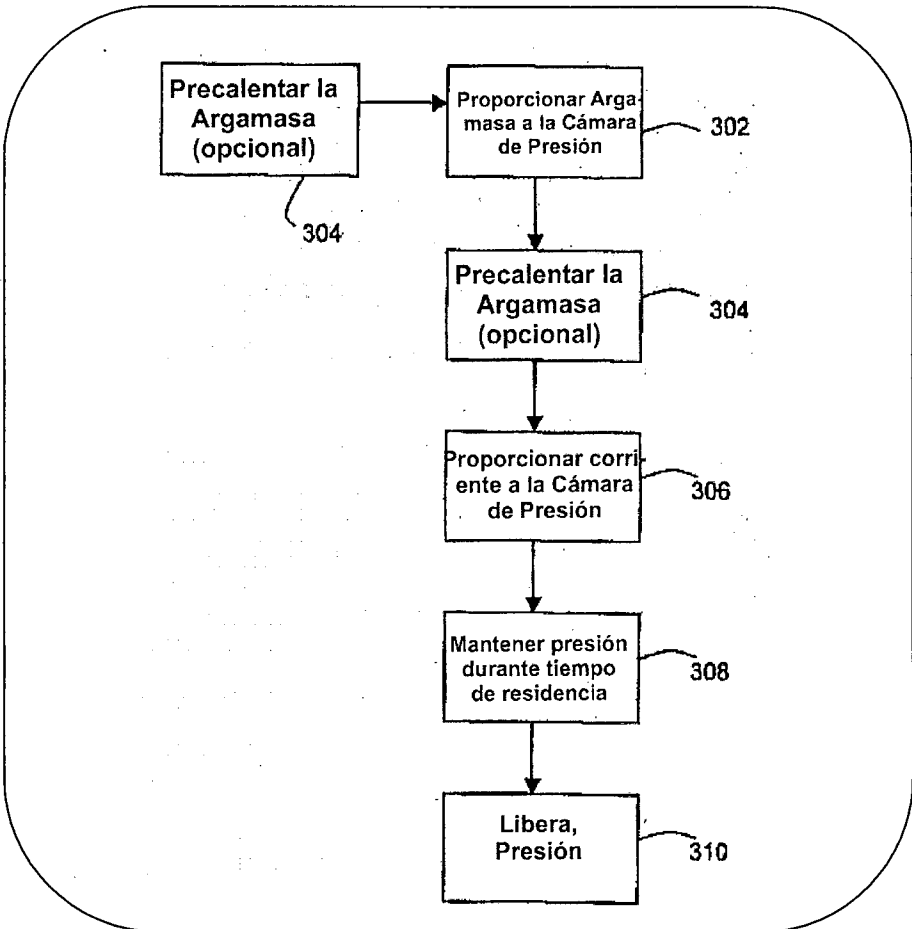
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 540.000.oo.
- ☒ Comprobante de pago por 53 reivindicaciones adicionales después de la decimoquinta reivindicación por \$1.325.000.oo.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA: *Emilio Ferrero*

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

SCT

4

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2008/074137 A1

Descripción:

Páginas 53 en el idioma original

Páginas 68 en español

Reivindicaciones: Número (s) 68

Figuras: Número (s) 4

2. ☒ Forma PCT/ISA/210. Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Forma PCT/IB/306. Notificación de la inscripción del cambio de nombre del solicitante de
NUGYP CORP. por THE NUGYP CORP.

4. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**



Ontario

MINISTRY OF GOVERNMENT SERVICES



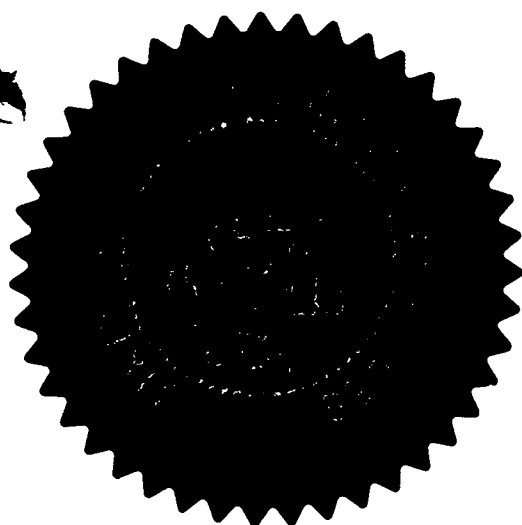
I HEREBY CERTIFY AS FOLLOWS:

VICTORIA ELLEN WINTER

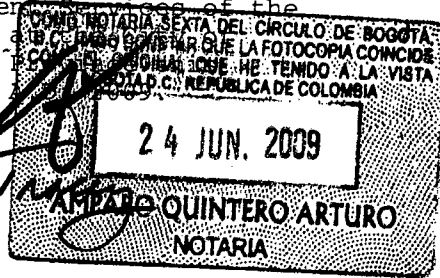
of the Province of Ontario, whose name is subscribed to the attached Instrument, was, at the time of subscribing thereto, a **NOTARY PUBLIC** in and for the Province of Ontario, Canada, duly commissioned and duly authorized by the laws thereof to administer oaths, to take affidavits and to certify the proof of deeds and other instruments in writing to be recorded within the said Province;

I FURTHER CERTIFY THAT I have compared the signature of the said **NOTARY PUBLIC** subscribed to the attached Instrument with the specimen signature of the said **NOTARY PUBLIC** filed in this office and verily believe the said signature to be genuine; and THAT I have compared the impression of the Seal of the said **NOTARY PUBLIC** appearing on the attached Instrument with the specimen of the Seal filed in this office and verily believe the impression of the Seal to be genuine.

IN TESTIMONY WHEREOF I have hereunto set my Hand and affixed the Seal of the Ministry of Government Services of the Province of Ontario at Toronto in the said twelfth day of May,



Shila



for the MINISTER OF GOVERNMENT SERVICES

27134

**Consulado General de Colombia
Toronto - Canadá**

MAY 20 2009 689

Fecha No.

El Cónsul General de Colombia

Certifica: Que: SHEILA THACOM

quien autoriza
el presente documento, ejerce legalmente
en la fecha allí expresada, las funciones
de Ministerio de Gobernación
y que la firma y sello que en el documento
aparecen como suyos, son los que usa y
acostumbra en sus actos oficiales.

El Consulado no asume responsabilidad
alguna por el contenido del documento.
DO LO CUAL DOY FE.

IMPUESTO DE TIMBRE	U.S. \$ 10 =
DERECHO CONSULAR	U.S. \$ 20 =
TOTAL A CANCELAR	U.S. \$ 30 =

Rodriguez
GLORIA CECILIA RODRIGUEZ VARON
CONSUL GENERAL

927215
Gloria Rodriguez
CONSUL GENERAL

4

2009 JUN -8 2:09

COMO NOTARIA: SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTÁ
HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA CONCIDE
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTÁ D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
24 JUN. 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

THE NUGYP CORP.

domiciliado (s) en/of 7 Innovation Drive, Unit 122, Flamborough, Ontario L9H 7H9, Canada

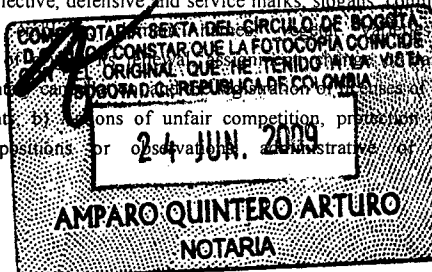
Hereby ratify the patent application No. _____ filed by Emilio Ferrero on _____

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y DANIEL PEÑA, tpa. 65.620, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor,

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and DANIEL PEÑA, tpa. 65.620, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

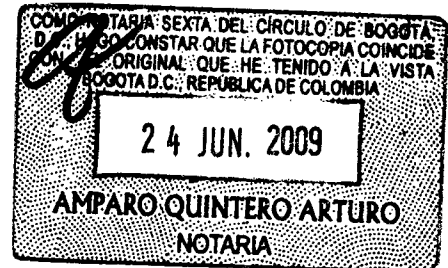
In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, varieties of plants and denominations of origin; their renewal, transfer, change of name or domicile, voluntary cancellation or opposition; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations administrative or Court



cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

DATE May 5th 2009

Title: Chairman



20388-35

CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de _____
es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de _____
de la compañía _____
sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de _____
que la dirección de dicha compañía es _____
y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.
Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.
Dado y firmado en _____
El _____

NOTARIAL CERTIFICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of ROBERT BRUCE
is authentic, that the signatory currently acts in the position of CHAIRMAN OF THE BOARD
of the company THE NUGYP CORP.,
a company currently existing and organized under the laws of Canada,
that the address is 7 Innovation Drive, Unit 122, Flamborough, Ontario L9H 7H9, Canada,
and that the signatory has the power to grant this document.
The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.
Given and signed in Toronto, Ontario
On May 5, 2009

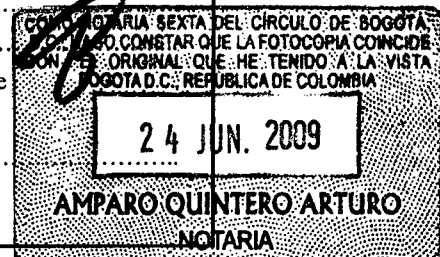
Victoria Winter
Notary Public

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country:
This public document
2. has been signed by
3. acting in the capacity of
4. bears the seal/stamp of

Certified

5. at 6. the
7. by
8. No.
9. Seal/stamp 10. Signature



TRADUCCIÓN OFICIAL 176/2009 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS
Y EN ESPAÑOL DE ACUERDO CON EL CUAL **THE NUGYP CORP.**, EMPRESA
DOMICILIADA EN 7 INNOVATION DRIVE, UNIT 122, FLAMBOROUGH,
ONTARIO L9H 7H9, CANADA, OTORGA PODER A EMILIO FERRERO, TPA
31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, TPA 23555 Y A DANIEL PEÑA, TPA
65620.

EXPEDIDO Y FIRMADO HOY 5 DE MAYO DE 2009 EN TORONTO, ONTARIO
NOMBRE: ROBERT B. BRUCE, PRESIDENTE

CERTIFICACION NOTARIAL (COMPAÑÍA)

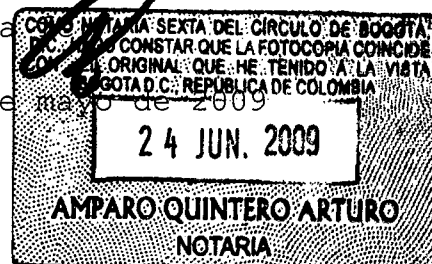
El infrascrito notario certifica que a firma que antecede de
ROBERT BRUCE, es auténtica y que el signatario actualmente
desempeña el cargo de presidente de la junta de la compañía
THE NUGYP CORP, sociedad que actualmente existe y está
organizada de acuerdo con las leyes de CANADA; que la
dirección de dicha compañía es 7 INNOVATION DRIVE, UNIT 122,
FLAMBOROUGH, ONTARIO L9H 7H9, CANADA y que el signatario
tiene facultad para otorgar este documento.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado
los documentos respectivos y de todo ello da fe.
Dado y firmado en TORONTO, ONTARIO, hoy 5 de mayo de 2009
VICTORIA WINTER, notario público.

MINISTERIO DE SERVICIOS GUBERNAMENTALES

CERTIFICO LO SIGUIENTE:

VICTORIA ELLEN WINTER, de la provincia de Ontario, cuyo
nombre aparece firmado en el documento adjunto, era al
momento de firmar el mismo, NOTARIO PUBLICO, para la
provincia de ONTARIO, Canada, debidamente nombrado y
autorizado por las leyes de la misma para administrar



Eduardo Calado N
Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

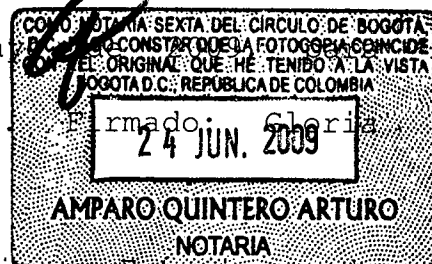
juramentos, tomar declaraciones juradas y certificar la prueba de escrituras y otros instrumentos escritos que vayan a registrarse en dicha provincia.

Además certifico que he comparado la firma de dicho notario público escrita en el documento adjunto con la firma muestra de dicho notario público radicada en esta oficina y sinceramente creo que dicha firma es genuina. Además que he comparado la impresión del sello de dicho notario público que aparece en el documento adjunto con la muestra del sello radicado ante esta oficina y que sinceramente opino que la impresión del sello es genuina.

En fe de lo cual, he firmado y fijado el sello de los servicios del ministerio de gobierno de la provincia de Ontario en la ciudad de Toronto en dicha provincia, hoy 12 de mayo de 2009 de la Era Cristiana.

Firmado: Sheila Tracy, a nombre del ministro de servicios gubernamentales.

Sello fijado por el Consulado General de Colombia en Toronto, Canada, diligencia 683 del 20 de mayo de 2009 para autentificar la firma de Sheila Tracy. Firmado: Gloria Rodriguez, cónsul general.



Sello fijado por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia, Sección legalizaciones, diligencia 927215 del 8 de junio de 2009 para autentificar la Firma de Gloria Rodriguez, cónsul.

COLO-17014-841-001-3

ECN\ECN\ID-152495\WPCL002G

Bogotá, 19 de junio de 2009

Eduardo Calado N.
Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

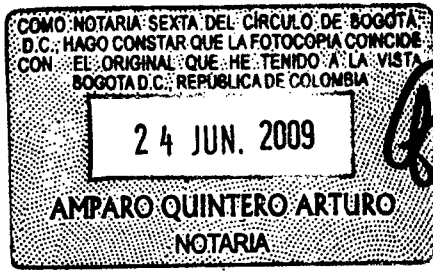
2009 JUN 23 A 9:36

OFICINA DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

001176

Caro Cad
Cuya FOTOGRAFIA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS





Ontario

MINISTRY OF GOVERNMENT SERVICES

I HEREBY CERTIFY AS FOLLOWS:

HUBERT ROGER HART

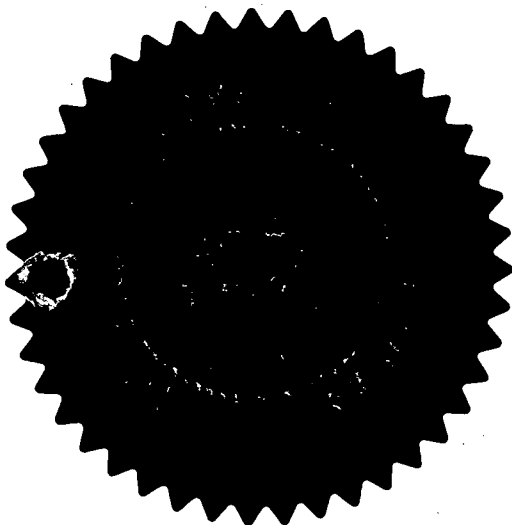
of the Province of Ontario, whose name is subscribed to the attached Instrument, was, at the time of subscribing thereto, a **NOTARY PUBLIC** in and for the Province of Ontario, Canada, duly commissioned and duly authorized by the laws thereof to administer oaths, to take affidavits and to certify the proof of deeds and other instruments in writing to be recorded within the said Province;

I FURTHER CERTIFY THAT I have compared the signature of the said **NOTARY PUBLIC** subscribed to the attached Instrument with the specimen signature of the said **NOTARY PUBLIC** filed in this office and verily believe the said signature to be genuine; and THAT I have compared the impression of the Seal of the said **NOTARY PUBLIC** appearing on the attached Instrument with the specimen of the Seal filed in this office and verily believe the impression of the Seal to be genuine.

IN TESTIMONY WHEREOF I have hereunto set
my Hand and affixed the Seal of the
Ministry of Government Services of the
Province of Ontario at the City of
Toronto in the said Province this
twenty-sixth day of May, A.D. 2009.

A handwritten signature in cursive script that reads "Sheila Tracy".

for the MINISTER OF GOVERNMENT SERVICES



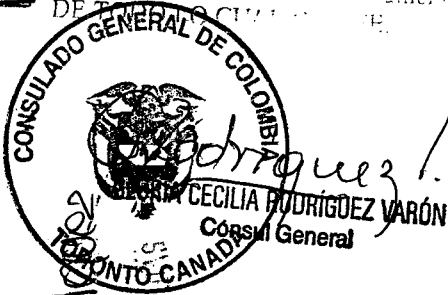
Consulado General de Colombia
Toronto - Canadá

IMPUESTO DE TIMBRE U.S. \$ 10
DERECHO CONSULAR U.S. \$ 20
TOTAL A CANCELAR U.S. \$ 30

Fecha Mayo 27/09 No. 706
El Cónsul General de Colombia
Certifica: Que: Sheila Trase

_____ quien autoriza
el presente documento, ejerce legalmente
en la fecha allí expresada, las funciones
de Ministra de Gov y Serv. On
y que la firma y sello que en el documento
aparecen como suyos, son los que usa y
acostumbra en sus actos oficiales.

El Consulado no asume responsabilidad
alguna por el contenido del documento.



927216
Gloria Rodríguez

2009 JUN -8 P 2:09
BOUTA D.C.

I, H. ROGER HART, Notary Public in and for the Province of Ontario, hereby certify that the attached document is a true and exact copy of a document entitled "Worldwide Assignment" executed the 4th day of January, 2008, from the inventors Robert Byron Bruce, Mark Richard Flumiani and Charles E. Blow to Nugyp Corp. assigning the inventions referred therein, and as recorded in the U.S. Patent and Trademarks Office on February 4, 2008.

DATED at Toronto, Ontario, Canada, this 11th day of May, 2009.


H. ROGER HART

& FRIEDRICH LLP COMPANY:180 N. STETSON AVENUE

13



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNDER SECRETARY OF COMMERCE FOR INTELLECTUAL PROPERTY AND
DIRECTOR OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

500455621

FEBRUARY 06, 2008

PTAS

MICHAEL BEST & FRIEDRICH LLP
180 N. STETSON AVENUE
SUITE 2000
CHICAGO, IL 60601UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
NOTICE OF RECORDATION OF ASSIGNMENT DOCUMENT

THE ENCLOSED DOCUMENT HAS BEEN RECORDED BY THE ASSIGNMENT DIVISION OF THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE. A COMPLETE MICROFILM COPY IS AVAILABLE AT THE ASSIGNMENT SEARCH ROOM ON THE REEL AND FRAME NUMBER REFERENCED BELOW.

PLEASE REVIEW ALL INFORMATION CONTAINED ON THIS NOTICE. THE INFORMATION CONTAINED ON THIS RECORDATION NOTICE REFLECTS THE DATA PRESENT IN THE PATENT AND TRADEMARK ASSIGNMENT SYSTEM. IF YOU SHOULD FIND ANY ERRORS OR HAVE QUESTIONS CONCERNING THIS NOTICE, YOU MAY CONTACT THE EMPLOYEE WHOSE NAME APPEARS ON THIS NOTICE AT 571-272-3350. PLEASE SEND REQUEST FOR CORRECTION TO: U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE, MAIL STOP: ASSIGNMENT SERVICES BRANCH, P.O. BOX 1450, ALEXANDRIA, VA 22313.

RECORDATION DATE: 02/04/2008

REEL/FRAME: 020460/0237

NUMBER OF PAGES: 4

BRIEF: ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S INTEREST (SEE DOCUMENT FOR DETAILS).
DOCKET NUMBER: 022555-9001-01

ASSIGNOR:

BRUCE, ROBERT BYRON

DOC DATE: 01/04/2008

ASSIGNOR:

FLUMIANI, MARK RICHARD

DOC DATE: 01/04/2008

ASSIGNOR:

BLOW, CHARLES E.

DOC DATE: 01/04/2008

ASSIGNEE:

NUGYP CORP.
UNIT 122 - 7 INNOVATION DRIVE
FLAMBOROUGH, ONTARIO L9H 7H9

SERIAL NUMBER: 11957667

FILING DATE: 12/17/2007

PATENT NUMBER:

ISSUE DATE:

TITLE: CALCIUM SULFATE HEMIHYDRATE TREATMENT PROCESS

020460/0237 PAGE 2

ASSIGNMENT SERVICES BRANCH
PUBLIC RECORDS DIVISION

13

WORLDWIDE ASSIGNMENT

ASSIGNMENT

WHEREAS we,

- 1) **Robert Byron Bruce**
- 2) **Mark Richard Flumiani**
- 3) **Charles E. Blow**

whose full post office addresses are respectively,

- 1) 2145 Devlin Drive, Burlington, Ontario, Canada L7P 3C6
- 2) 142 Osborn Avenue, Brantford, Ontario, Canada N3T 6S1
- 3) 32 Newark Road, Bassingham, Lincoln, Lincolnshire, England LN5 9HA

have invented an invention entitled **CALCIUM SULPHATE HEMIHYDRATE TREATMENT PROCESS** for which a United States Patent Application was filed on December 17, 2007, under serial number 11/957,667, and an invention entitled **IMPROVED LOW WATER DEMAND GYPSUM PLASTERS AND MANUFACTURING PROCESS** for which a United States Provisional Patent Application was filed on December 20, 2006, under serial number 60/871,039;

AND WHEREAS **NUGYP CORP.**, a corporation of Ontario, of Unit 122 - 7 Innovation Drive, Flamborough, Ontario, Canada, L9H 7H9, has acquired from us the whole right, title and interest for the United States of America and all other countries in and to the said inventions and in and to any Letters Patent that may be obtained therefor, and in and to said application,

NOW THEREFORE, in consideration of the sum of One Dollar (\$1.00) to us in hand paid, and other good and valuable consideration, the receipt of all of which is hereby acknowledged, we,

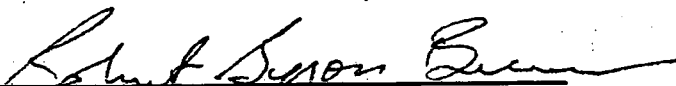
- 1) **Robert Byron Bruce**
- 2) **Mark Richard Flumiani**
- 3) **Charles E. Blow**

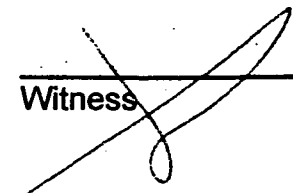
by these presents confirm that we have sold, assigned and transferred and do hereby sell, assign and transfer unto the said **NUGYP CORP.**, the full and exclusive right to the said inventions in the United States of America and all other countries and the entire right, title and interest in and to any and all Letters Patent which may be granted from any application based thereon, and the entire right, title and interest in and to said application, and in and to any related applications, divisions, continuations, continuations-in-part and extensions of said applications, together with the right to claim the benefit of the right of priority provided by the International Convention for the Protection of Industrial Property based on said provisional application for United States Letters Patent.

We agree that we will without further consideration do all such things and execute all such documents as may be necessary or desirable to obtain and maintain patents for said inventions and for additions and modifications thereto in any and all countries, and to vest title thereto in said assignee, its successors, assigns and legal representatives or nominees.

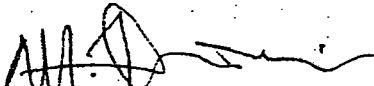
We hereby authorize and request the Commissioner of Patents and Trademarks to issue said Letters Patent to said **NUGYP CORP.**, the assignee of the entire right, title and interest in and to the same, for its sole use and benefit, and for the use and benefit of its successors and assigns, to the full end of the term for which Letters Patent may be granted as fully and entirely as the same would have been held by us had this assignment and sale not been made.

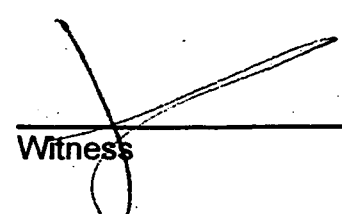
SIGNED this 4 day of Jan, 2008, at Burlington Ontario.


Robert Byron Bruce

Witness 

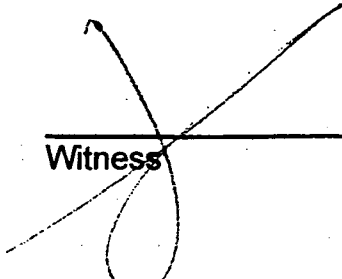
SIGNED this 4 day of Jan, 2008, at Burlington, Ontario.


Mark Richard Flumiani

Witness 

SIGNED this 4th day of Jan, 2008, at Burlington, Ontario.


Charles E. Blow

Witness 

TRADUCCIÓN OFICIAL 178/2009 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN IDIOMA INGLÉS REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL AUTORIZADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 Y DEBIDAMENTE INSCRITO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA.

Yo, H. ROGER HART, notario público para la provincia de Ontario, por la presente certifico que el documento adjunto es una copia verídica y exacta de un documento titulado "CESION MUNDIAL" firmado el 4 de enero de 2008, de los inventores Robert Byron Bruce, Mark Richard Flumiani y Charles E. Blow a Nugyp Corp. Cediendo las invenciones allí mencionadas, y tal como fueron registrados en la Oficina de Marcas y Patentes de Estados Unidos el 4 de febrero de 2008. Fechado en Toronto, Ontario, Canada, hoy 11 de mayo de 2009. Firmado: H. ROGER HART.

OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE ESTADOS UNIDOS

Subsecretaria de comercio y propiedad intelectual y Director de la Oficina de Marcas y Patentes de Estados Unidos.

500455621^a

6 de febrero de 2008

MICHAEL BEST & FRIEDRICH LLP

180 N. STETSON AVENUE

SUITE 2000, CHICAGO, IL 60601

OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE ESTADOS UNIDOS

NOTIFICACIÓN DE REGISTRO DE DOCUMENTO DE CESIÓN

Eduardo Calado
Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

El documento adjunto ha sido registrado por la División de cesión de la Oficina de Marcas y Patentes de Estados Unidos. Una copia completa microfilmada se encuentra disponible en el salón de búsquedas de cesiones en el carrete y cuadro cuyos números se informan a continuación.

Sírvanse revisar toda la información contenida en esta notificación. La información contenida en esta nota de registro refleja los datos presentes en el sistema de cesiones de marcas y patentes. En caso de encontrar errores o tener preguntas relacionadas con esta notificación, usted puede contactar al empleado cuyo nombre aparece en esta notificación en el número 571-272-3350. Favor enviar solicitud de corrección a OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE ESTADOS UNIDOS, MAIL STOP: SUCURSAL DE SERVICIOS DE CESION, P.O. BOX 1450, ALEXANDRIA, VA 22313

FECHA DE REGISTRO 02/04/2008. CARRETE/CUADRO 020460/0237

NÚMERO DE PÁGINAS: 4

RESUMEN: CESION DE INTERES DEL CEDENTE (VER DOCUMENTO PARA DETALLES). NÚMERO DE EXPEDIENTE: 022555-9001-01

CEDENTE:

BRUCE, ROBERT BYRON. FECHA DEL DOCUMENTO: 4 DE ENERO DE 2008

CEDENTE:

FLUMIANI, MARK RICHARD. FECHA DEL DOCUMENTO: 4 DE ENERO DE 2008

CEDENTE: BLOW, CHARLES E. FECHA DEL DOCUMENTO: 4 DE ENERO DE 2008

CESIONARIO:


Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés -Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

NUGYP CORP.

UNIT 122-7, INNOVATION DRIVE

FLAMBOROUGH, ONTARIO L9H 7H9

NÚMERO DE SERIE 11957667. FECHA DE PRESENTACION: 17 DE
DICIEMBRE DE 2007.

TITULO: PROCESO DE TRATAMIENTO DE HEMIHDRATO DE SULFATO DE
CALCIO.

SUCURSAL DE SERVICIOS DE CESION

DIVISION DE REGISTROS PUBLICOS

CESION MUNDIAL

CESIÓN

Considerando que nosotros,

- 1) ROBERT BYRON BRUCE
- 2) MARK RICHARD FLUMIANI
- 3) CHARLES E. BLOW

cuyas direcciones postales completas son respectivamente,

- 1) 2145 Devlin Drive, Burlington, Ontario, Canada, L7P 3C6
- 2) 142 Osborn Avenue, Brantford, Ontario, Canada, N3T 6S1
- 3) 32 Newark Road, Bassingham, Lincoln, Lincolnshire,
Inglaterra LN5 9HA

han realizado un invento titulado: PROCESO DE TRATAMIENTO
SULFATO DE CALCIO HEMIHDRATO, para el cual se presentó una
solicitud de patente estadounidense el 17 de diciembre de
2007, bajo número de serie 11/957,667 y otro invento llamado
REPELLOS DE YESO MEJORADOS CON BAJA DEMANDA DE AGUA Y PROCESO
DE FABRICACIÓN para el cual se presentó una solicitud

Eduardo Calado
Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

provisional de patente estadounidense el 20 de diciembre de 2006, con número de serie 60/871,039;

Y considerando que NUGYP CORP., una sociedad de Ontario, de Unit 122-7 Innovation Drive, Flamborough, Ontario, Canada, L9H 7H9 ha adquirido de nosotros todo el derecho, título e interés en Estados Unidos de América y todos los demás países sobre dichos inventos y en cualquier patente que se pueda obtener sobre ellos y sobre dicha solicitud,

AHORA, POR LO TANTO, a cambio de la suma de un dólar pagado personalmente, y de otra compensación adecuada y valiosa, de cuyo recibo acusamos por el presente, nosotros

- 1) ROBERT BYRON BRUCE
- 2) MARK RICHARD FLUMIANI
- 3) CHARLES E. BLOW

por la presente confirmamos que hemos vendido, cedido y transferido y por el presente vende, cede y transfiere a dicho NUGYP CORP., el derecho exclusivo y completo sobre dichos inventos en los Estados Unidos de América y todos los demás países y todo el derecho, título e interés sobre todas las patentes que puedan otorgarse de cualquier solicitud basada en ellos,, y todo el derecho, título e interés sobre dicha solicitud, y sobre cualquier solicitud, división, continuación o continuación en parte relacionada y ampliaciones de dichas solicitudes, junto con el derecho a reclamar el beneficio del derecho de prioridad suministrado por la Convención internacional para la protección de la


Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

propiedad industrial con base en dicha solicitud provisional de patente estadounidense.

Acordamos que sin compensación adicional realizaremos todas las cosas y firmaremos todos los documentos que sean necesarios o deseables para obtener y mantener patentes para dichos inventos para adiciones y modificaciones a las mismas en cualquier país y conferir título sobre las mismas a dichos cesionarios, sus sucesores, cesionarios y representantes legales o nominatarios.

Por la presente autorizamos y solicitamos al comisionado de patentes y marcas expedir dichas patentes en favor de NUGYP CORP, el cesionario del derecho, título e interés completo sobre el mismo, para su uso y beneficio único, y para el uso y beneficio de sus sucesores y cesionarios, por todo el periodo por el cual se puedan expedir dichas patentes, en forma tan completa como si el mismo hubiera sido poseído por nosotros en caso de que dicha cesión y venta no se hubieran realizado.

Firmado hoy 4 de enero de 2008, en Burlington, Ontario.

Firmado: ROBERT BYRON BRUCE, Testigo: firma ilegible

Firmado hoy 4 de enero de 2008 en Burlington, Ontario.

Firmado: MARK RICHARD FLUMIANI. Testigo: Firma ilegible.

Firmado hoy 4 de enero de 2008 en Burlington, Ontario

Firmado: CHARLES E. BLOW. Testigo: firma ilegible.

Eduardo Calado N.
Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

ONTARIO

MINISTERIO DE SERVICIOS DE GOBIERNO

Por el presente certifico lo siguiente:

HUBERT ROGER HART, de la provincia de Ontario, cuyo nombre Aparece firmado en el documento adjunto, era al momento de Firmar el mismo, un NOTARIO PUBLICO, para la provincia de Ontario, Canada, debidamente nombrado y autorizado por las Leyes de la misma para administrar juramentos, tomar Declaraciones juradas y certificar la prueba de escrituras y Otros documentos escritos que vayan a registrarse en dicha Provincia;

Además certifico que he comparado la firma de dicho notario Público escrita sobre el documento adjunto con la firma Muestra de dicho notario publico radicada ante esta oficina Y verdaderamente creo que dicha firma es genuina. Y que he Comparado la impresión del sello de dicho notario público Que aparece en el documento adjunto con la muestra del sello Archivado en esta oficina y sinceramente opino que la Impresión del mismo es genuina.

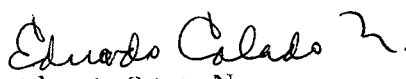
En testimonio de lo cual, he firmado y fijado el sello del Ministerio de servicios de gobierno de la provincia de Ontario en la ciudad de Toronto en dicha provincia hoy 26 De mayo de 2009 de la Era Cristiana.

Firmado: Sheila Tracey

A nombre del Ministro de Servicios Gubernamentales

Sello fijado por el Consulado general de Colombia en

Toronto, Canada, diligencia 706 del 27 de mayo de 2009


Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

Para autenticar la firma de Sheila Tracey, ministra de Servicios gubernamentales. Firmado: Gloria Cecilia Rodriguez Varon, consul general.

Sello fijado por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia, sección de legalizaciones, diligencia 927216 del 8 de junio de 2009 para autenticar la firma del consul, GLORIA RODRIGUEZ. FIRMADO: JEFE DE LEGALIZACIONES, BOGOTA, D.C.

ECN\ECN\ID-152589\WPCL002G

COLO-17014-814-001-3

Bogotá, 23 de junio de 2009.

Eduardo Calado
Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

931142
Eduardo Calado
CUMPLE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
ASTRUCIONES INDICADAS

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2009 JUN 24 P 2-13

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.



Ontario

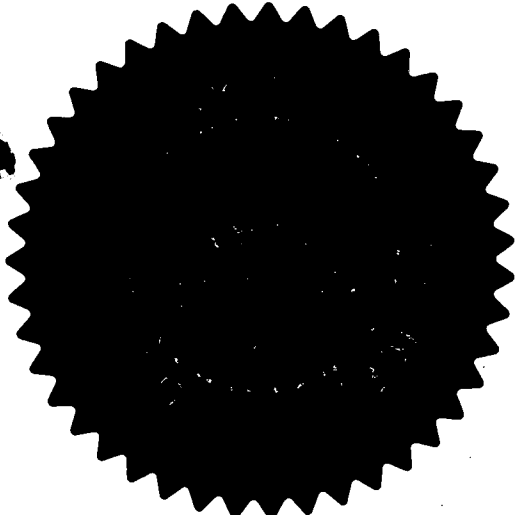
MINISTRY OF GOVERNMENT SERVICES

I HEREBY CERTIFY AS FOLLOWS:

HUBERT ROGER HART

of the Province of Ontario, whose name is subscribed to the attached Instrument, was, at the time of subscribing thereto, a **NOTARY PUBLIC** in and for the Province of Ontario, Canada, duly commissioned and duly authorized by the laws thereof to administer oaths, to take affidavits and to certify the proof of deeds and other instruments in writing to be recorded within the said Province;

I FURTHER CERTIFY THAT I have compared the signature of the said **NOTARY PUBLIC** subscribed to the attached Instrument with the specimen signature of the said **NOTARY PUBLIC** filed in this office and verily believe the said signature to be genuine; and THAT I have compared the impression of the Seal of the said **NOTARY PUBLIC** appearing on the attached Instrument with the specimen of the Seal filed in this office and verily believe the impression of the Seal to be genuine.



IN TESTIMONY WHEREOF I have hereunto set my Hand and affixed the Seal of the Ministry of Government Services of the Province of Ontario at the City of Toronto in the said Province this twenty-sixth day of May, A.D. 2009.

Shirley Tracey

for the MINISTER OF GOVERNMENT SERVICES

27130

IMPUESTO DE TIMBRE	U.S. \$ 10
DERECHO CONSULAR	U.S. \$ 20
TOTAL A CANCELAR	U.S. \$ 30

**Consulado General de Colombia
Toronto - Canadá**

Fecha Mayo 27/09 No. 707

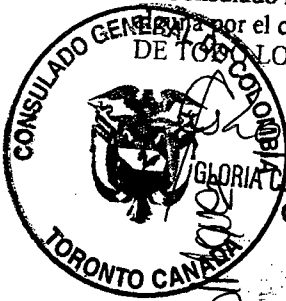
El Cónsul General de Colombia

Certifica: Que: Sheila ---

--- Tracey --- quien autoriza
el presente documento, ejerce legalmente
en la fecha allí expresada, las funciones
de Ministra de Goy y Serv. On

y que la firma y sello que en el documento
aparecen como suyos, son los que usa y
acostumbra en sus actos oficiales.

El Consulado no asume responsabilidad
por el contenido del documento.
DE TODO LO CUAL DOY FE.



Gloria Rodríguez Varón
GLORIA CECILIA RODRÍGUEZ VARÓN
Cónsul General

927217
Gloria Rodríguez Varón
SECRETARÍA DE ASISTENCIA

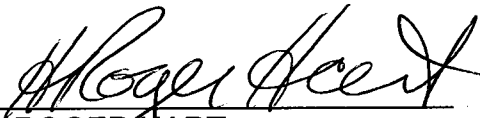
2009 JUN -8 P 2:09
QW
SECRETARÍA DE ASISTENCIA

20388-31-

29

I, H. ROGER HART, Notary Public in and for the Province of Ontario, hereby certify that the attached document is a true and exact copy of a document entitled "Worldwide Assignment" executed the 3rd day of September 2008, from Nugyp Corp. to The Nugyp Corp. assigning the inventions referred to in the attached schedule.

DATED at Toronto, Ontario, Canada, this 11th day of May, 2009.


H. ROGER HART

WORLDWIDE ASSIGNMENT

ASSIGNMENT

WHEREAS NUGYP CORP., a Corporation of Ontario, whose full post office address is Unit 122-7 Innovation Drive, Flamborough, Ontario, Canada, L9H 7H9, is the owner of the inventions entitled **CALCIUM SULFATE HEMIHYDRATE TREATMENT PROCESS**, and **IMPROVED LOW WATER DEMAND GYPSUM PLASTERS AND MANUFACTURING PROCESS** disclosed in the applications identified in the attached Schedule A;

AND WHEREAS THE NUGYP CORP., a Corporation of Ontario, of Unit 122-7 Innovation Drive, Flamborough, Ontario, Canada, L9H 7H9, has acquired from us the whole right, title and interest for the United States of America and all other countries in and to the said inventions and in and to any Letters Patent that may be obtain therefore, and in to said applications identified in the attached Schedule A;

NOW THEREFORE, in consideration of the sum of One Dollar (\$1.00) to us in hand paid, and other good and valuable consideration, the receipt of all of which is hereby acknowledged, NUGYP CORP. by these presents confirms that it has sold, assigned and transferred and does hereby sell, assign and transfer unto the said THE NUGYP CORP., the full and exclusive right, title and interest in and to said patent applications and in and to any related applications, divisions, continuations, continuations-in-part and extensions of said applications, and supplementary disclosures thereto, and in and to any patents that may be granted for said inventions and in and to any additions or modifications to said inventions.

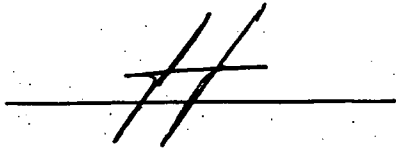
NUGYP CORP. agrees that it will without further consideration do all such things and execute all such documents as may be necessary or desirable to obtain and maintain patents for said inventions and for additions and modifications thereto in any and all countries, and to vest title thereto in said assignee, its successors, assigns and legal representatives or nominees.

NUGYP CORP. authorizes and empowers said assignee, its successors, assigns and legal representatives or nominees, to invoke and claim for any application for patent or other form of protection for each of said inventions or for additions and modifications thereto, filed by it or them, the benefit of the right of priority provided by the International Convention for the Protection of Industrial Property, as amended, or by any convention which may henceforth be substituted for it, and to invoke and claim such right of priority without further written or oral authorization from NUGYP CORP.

The Commissioner of Patents and Trademarks in any and all countries is hereby authorized and requested to issue Letters Patent to said **THE NUGYP CORP.**, the assignee of the entire right, title and interest in and to the same, for its sole use and benefit; and for the use and benefit of its successors and assigns, to the full end of the term for which Letters Patent may be granted, as fully and entirely as the same would have been held by **NUGYP CORP.** had this assignment and sale not been made.

SIGNED AT Toronto, this 3rd day of September, 2008.

NUGYP CORP.

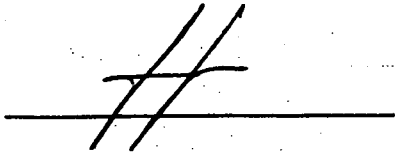


CE Blow c/s
By: Charles E. Blow

Title: President

SIGNED AT Toronto, this 3rd day of September, 2008.

THE NUGYP CORP.



RB Bruce c/s
By: Robert B. Bruce

Title: Chairman

SCHEDULE A

Country	Application No.	Title	Filing Date
United States	60/871,039	Improved Low Water Demand Gypsum Plasters and Manufacturing Process	20 Dec 2006
United States	11/957,667	Calcium Sulphate Hemihydrate Treatment Process	17 Dec 2007
PCT	PCT/CA2007/002300	Calcium Sulphate Hemihydrate Treatment Process	17 Dec 2007
Saudi Arabia	07280743	Calcium Sulphate Hemihydrate Treatment Process	29 Dec 2007
Thailand	0701006474	Calcium Sulphate Hemihydrate Treatment Process	17 Dec 2007
Chile	2007-3763	Calcium Sulphate Hemihydrate Treatment Process	20 Dec 2007
Argentina	070105770	Calcium Sulphate Hemihydrate Treatment Process	20 Dec 2007

TRADUCCIÓN OFICIAL 179/2009 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN IDIOMA INGLÉS REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL AUTORIZADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 Y DEBIDAMENTE INSCRITO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA.

Yo, H. ROGER HART, notario público para la provincia de Ontario, por la presente certifico que el documento adjunto es una copia verídica y exacta de un documento titulado "CESION MUNDIAL" firmado el 3 de septiembre de 2008, de Nugyp Corp. A THE NUGYP CORP Cediendo las invenciones enumeradas en el cuadro adjunto

Fechado en Toronto, Ontario, Canada, hoy 11 de mayo de 2009.

Firmado: H. ROGER HART.

OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE ESTADOS UNIDOS

CESION MUNDIAL

CESIÓN

Considerando que NUGYP CORP., una sociedad de Ontario, cuya Direccion postal completa es UNIT 122-7, INNOVATION DRIVE, FLAMBOROUGH, ONTARIO, CANADA, L9H 7H9 es la propietaria de Los inventos titulados:

PROCESO DE TRATAMIENTO SULFATO DE CALCIO HEMIHDRATO, y otro invento llamado REPELLOS DE YESO MEJORADOS CON BAJA DEMANDA DE AGUA Y PROCESO DE FABRICACIÓN revelados en las solicitudes identificada en el ANEXO A adjunto

Y considerando que NUGYP CORP., una sociedad de Ontario, de Unit 122-7 Innovation Drive, Flamborough, Ontario, Canada, L9H 7H9 ha adquirido de nosotros todo el derecho, titulo e



Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

interés en Estados Unidos de América y todos los demás países sobre dichos inventos y en cualquier patente que se pueda obtener sobre ellos y sobre dichas solicitudes identificadas en el Anexo A;

AHORA, POR LO TANTO, a cambio de la suma de un dólar pagado personalmente, y de otra compensación adecuada y valiosa, de cuyo recibo acusamos por el presente, NUGYP CORP por la presente confirma que ha vendido, cedido y transferido y por el presente vende, cede y transfiere a THE NUGYP CORP., el derecho exclusivo y completo sobre dichas solicitudes de patente y sobre cualquier solicitud, división, continuación o continuación en parte relacionada y ampliaciones de dichas solicitudes, y sobre cualquier patente que pueda otorgarse por dichos inventos y sobre cualquier adición o modificación a dichos inventos

NUGYP CORP. acuerda que sin compensación adicional realizaremos todas las cosas y firmaremos todos los documentos que sean necesarios o deseables para obtener y mantener patentes para dichos inventos para adiciones y modificaciones a las mismas en cualquier país y conferir título sobre las mismas a dichos cesionarios, sus sucesores, cesionarios y representantes legales o nominatarios.

NUGYP CORP. por la presente autoriza y faculta a dicho cesionario, sus sucesores, cesionarios y representantes legales o nominatarios para que invoquen y reivindiquen para cualquier solicitud de patente u otra forma de protección para cada una de dichas invenciones o para las adiciones y modificaciones a las mismas, presentadas por el o ellas, e

Eduardo Calado N.

Eduardo Calado Noguera

TRADUCTOR OFICIAL

Inglés - Español - Inglés

Res. 541 Febrero de 1976

beneficio del derecho de prioridad suministrado por la Convencion Internacional para la Protección de la propiedad industrial, y sus reformas y por cualquier convención que la sustituya, e invocar y reivindicar dicho derecho de prioridad sin autorización verbal o escrita adicional de NUGYP CORP.

El comisionado de patentes y marcas en todos los países queda por la presente autorizado y al mismo se le solicita expedir patentes a THE NUGYP CORP, el cesionario de todo el derecho, título e interés sobre los inventos, para su uso y beneficio únicos y para el uso y beneficio de sus sucesores y cesionarios, hasta el final del periodo de vencimiento de dichas patentes, en forma tan completa e integra como si hubiera sido de propiedad de NUGYP CORP, en caso de que dicha cesión y venta no se hubieran realizado.

Firmado en Toronto, hoy 3 de septiembre de 2008
NUGYP CORP.

Por CHARLES E. BLOW, PRESIDENTE
Firmado en Toronto hoy 3 de septiembre de 2008
THE NUGYP CORP.
Por ROBERT B. BRUCE, PRESIDENTE.

ANEXO A

PAIS	SOLICITUD NUMERO	TÍTULO	FECHA DE PRESENTACIÓN
ESTADOS UNIDOS	60/871,039	REPELLOS DE YESO CON DEMANDA MEJORADA BAJA DE AGUA Y PROCESO DE FABRICACION	20 DE DICIEMBRE DE 2006
ESTADOS UNIDOS	11/957,667	PROCESO DE TRATAMIENTO DE SULFATO DE	17 DE DICIEMBRE DE 2007

Eduardo Calado
Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés -Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

		CALCIO HEMIHIDRATO	
PCT	PCT/CA2007/002300	PROCESO DE TRATAMIENTO DE SULFATO DE CALCIO HEMIHIDRATO	17 DE DICIEMBRE DE 2007
ARABIA SAUDITA	07289743	PROCESO DE TRATAMIENTO DE SULFATO DE CALCIO HEMIHIDRATO	29 DE DICIEMBRE DE 2007
TAILANDIA	0701006474	PROCESO DE TRATAMIENTO DE SULFATO DE CALCIO HEMIHIDRATO	17 DE DICIEMBRE DE 2007
CHILE	2007-3763	PROCESO DE TRATAMIENTO DE SULFATO DE CALCIO HEMIHIDRATO	20 DE DICIEMBRE DE 2007
ARGENTINA	070105770	PROCESO DE TRATAMIENTO DE SULFATO DE CALCIO HEMIHIDRATO	20 DE DICIEMBRE DE 2007

ONTARIO

MINISTERIO DE SERVICIOS DE GOBIERNO

Por el presente certifico lo siguiente:

HUBERT ROGER HART, de la provincia de Ontario, cuyo nombre Aparece firmado en el documento adjunto, era al momento de Firmar el mismo, un NOTARIO PUBLICO, para la provincia de Ontario, Canada, debidamente nombrado y autorizado por las Leyes de la misma para administrar juramentos, tomar Declaraciones juradas y certificar la prueba de escrituras y Otros documentos escritos que vayan a registrarse en dicha Provincia;

Además certifico que he comparado la firma de dicho notario

Eduardo Calado N.

Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
 Inglés - Español - Inglés
 Res. 541 Febrero de 1976

Público escrita sobre el documento adjunto con la firma
Muestra de dicho notario publico radicada ante esta oficina
Y verdaderamente creo que dicha firma es genuina. Y que he
Comparado la impresión del sello de dicho notario público
Que aparece en el documento adjunto con la muestra del sello
Archivado en esta oficina y sinceramente opino que la
Impresión del mismo es genuina.

En testimonio de lo cual, he firmado y fijado el sello del
Ministerio de servicios de gobierno de la provincia de
Ontario en la ciudad de Toronto en dicha provincia hoy 26
De mayo de 2009 de la Era Cristiana.

Firmado: Sheila Tracey

A nombre del Ministro de Servicios Gubernamentales

Sello fijado por el Consulado general de Colombia en
Toronto, Canada, diligencia 707 del 27 de mayo de 2009

Para autenticar la firma de Sheila Tracey, ministra de
Servicios gubernamentales. Firmado: Gloria Cecilia Rodríguez
Varon, consul general.

Sello fijado por el Ministerio de Relaciones Exteriores de
Colombia, sección de legalizaciones, diligencia 927217 del
8 de junio de 2009 para autenticar la firma del consul,
GLORIA RODRIGUEZ. FIRMADO: JEFE DE LEGALIZACIONES, BOGOTA,
D.C.

COLO-17014-814-001-3

ECN\ECN\ID-152616\WPCL002G

Bogotá, 23 de junio de 2009.

Eduardo Calado
Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
26 June 2008 (26.06.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/074137 A1

- (51) International Patent Classification:
C04B 11/02 (2006.01) C04B 40/00 (2006.01)
C04B 11/028 (2006.01) B32B 13/08 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/CA2007/002300
- (22) International Filing Date:
17 December 2007 (17.12.2007)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60/871,039 20 December 2006 (20.12.2006) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): NUGYP CORP. [CA/CA]; 7 Innovation Drive, Unit 122, Flamborough, Ontario L9H 7H9 (CA).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): BRUCE, Robert, Byron [CA/CA]; 2145 Devlin Drive, Burlington, Ontario L7P 3C6 (CA). FLUMIANI, Mark, Richard [CA/CA];

142 Osborn Avenue, Brantford, Ontario N3T 6S1 (CA).
BLOW, Charles, E. [GB/GB]; 32 Newark Road, Basingham, Lincoln, Lincolnshire England LN5 9HA (GB).

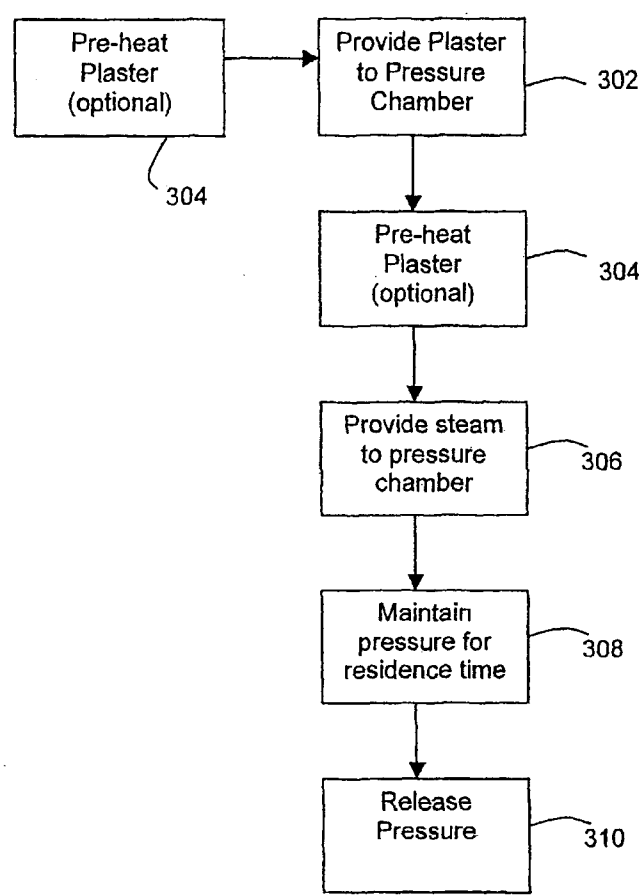
(74) Agent: BERESKIN & PARR; 40 King Street West, 40th Floor, Toronto, Ontario M5H 3Y2 (CA).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

[Continued on next page]

(54) Title: CALCIUM SULFATE HEMIHYDRATE TREATMENT PROCESS



(57) Abstract: A process for treating beta calcium sulfate hemihydrate is disclosed. The process comprises exposing beta calcium sulfate hemihydrate to steam at a pressure above atmospheric pressure.

WO 2008/074137 A1

35

WO 2008/074137 A1



European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- *with international search report*
- *with amended claims*

CALCIUM SULFATE HEMIHYDRATE TREATMENT PROCESS

FIELD OF THE INVENTION

[0002] The invention relates to processes for treating beta calcium sulfate hemihydrate. More specifically, the invention relates to post-calcination processes which reduce the water demand of beta calcium sulfate hemihydrate.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0003] Gypsum is the calcium sulfate dihydrate [DH] of the formula $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Gypsum deposits exist around the world and have been used for centuries primarily in the building industry for structural and decorative purposes. More recently synthetic gypsum has come available as a byproduct from chemical processes or from the scrubbing of sulfur dioxide from the flue gases of coal burning power stations. The main commercial value from the use of gypsum results from its ability to lose three quarters of the water combined in the gypsum crystal upon heating, a process called calcining as illustrated in the reaction shown below.



[gypsum]

[calcium sulfate hemihydrate or plaster of Paris]

Upon further heating at higher temperatures the hemihydrate will lose the remaining water and form soluble anhydrite or anhydrite III [AIII], which has a similar crystallographic structure to hemihydrate and is easily reconverted to

37

- 2 -

hemihydrate by absorption of water vapor from the atmosphere. Exposure of hemihydrate to high humidity will not only convert any soluble anhydrite to hemihydrate, but will also slowly convert hemihydrate to gypsum and reduce the overall reactivity of the hemihydrate plaster, a process commonly called aging a plaster. Even further heating will result in the hemihydrate or soluble anhydrite converting to the insoluble anhydrite form, Anhydrite II [AII].

[0004] When the hemihydrate [HH] form is mixed with water to form a slurry at room temperatures, the hemihydrate dissolves in water and recrystallizes as gypsum, solidifying in the process. At room temperature hemihydrate is more soluble in water than gypsum, causing the hemihydrate to dissolve and the gypsum to precipitate. On a pure basis [100% pure gypsum] only 18.6 ml of water is required to convert 100g of hemihydrate to gypsum.

[0005] There have been several methods demonstrated for the dehydration or calcination of gypsum to plaster of Paris, and various different types of hemihydrate produced by these different processes. The most commonly produced calcium sulfate hemihydrate is the "beta" form, in which the gypsum is finely ground and then calcined at high temperatures under normal atmospheric conditions to give a fast setting hemihydrate material. Another common type is called "alpha" in which the dehydration process is carried out under pressure conditions greater than atmospheric. One of the major differences between the alpha and beta forms of hemihydrate is the amount of water that is required to be mixed with the powdered hemihydrate to give a pourable slurry (i.e. the water demand). After vigorous mixing of the hemihydrate with water, a typical beta hemihydrate plaster will require between 75-100 ml of water per 100 g of plaster to give a pourable slurry. A typical alpha hemihydrate, on the other hand will require only 28 to 45 ml of water to give a pourable slurry with 100 g of plaster. There has been much discussion in the scientific literature regarding the differences between alpha and beta hemihydrate, and indeed between hemihydrate and forms with 0.67 or 0.8 moles of water per CaSO_4 . For all practical purposes however, it would appear that all of these forms have

- 3 -

essentially the same crystal structure. The difference between the hemihydrate and the more hydrated forms appears to be more water molecules being found in the open channels parallel to the crystallographic C axis. Although there appears to be some minor differences between the powder diffraction patterns of alpha and beta hemihydrate, the most recent thinking is that the beta hemihydrate is simply a more stressed and disordered form of the alpha hemihydrate bassanite structure.

[0006] Without being limited by theory, it is believed that this difference in water demand between alpha and beta hemihydrate is caused by a combination of physical and chemical effects resulting from the calcination process used to manufacture the hemihydrate. The beta hemihydrate calcination results in a stressed and disordered hemihydrate particle which will break into finer particles upon mixing in water. The interior surfaces of these fine particles are often highly charged resulting in a structured double ion layer surrounding these particles when mixed in water. The alpha hemihydrate particles, however, even when finely ground do not disintegrate into these fine particles and are generally lower in surface energy resulting in a less water being required to make a pourable mix, even after exposure to high shear forces. The rheological properties of aqueous hemihydrate mixtures are dependent on the surface chemistry and the particle size and shape of the hemihydrate particles after mixing in water.

[0007] The beta plasters are used in applications where a light weight fast setting product is required, whereas the alpha product is used where it is more important to have high strength and/or excellent detail in the casting of the setting plaster.

[0008] Whether alpha or beta hemihydrate is used, more water than is chemically required for hydration is added to the powder to achieve a pourable slurry. In most cases this extra water must be removed by a drying process which is very energy intensive and expensive. As a result there is an advantage to use a low water demand plaster in these cases to save drying costs. This is

- 4 -

especially true when beta hemihydrate plaster is used, since much more water is mixed with the plaster than is needed to hydrate the hemihydrate to gypsum. A typical ½ inch (12.5 mm) thick gypsum board made with fast setting beta plaster, for example, needs to dry about 3.6 to 4 kg of water from each square meter of board whereas if it could be made with alpha hemihydrate then only about half of this amount of water would need to be dried off. The low water demand alpha plasters, however, have different setting properties making them unusable for some applications. These setting properties of an alpha hemihydrate are much too slow to be commercially viable for a modern gypsum board line.

[0009] Efforts have been made to reduce the evaporative load of these dryers by using chemicals such as dispersing agents [naphthalene sulfonates [NS], lignin sulfonates, melamine resins, etc.] to modify the surface properties of the hemihydrate particles in suspension and thus reduce the amount of water needed to make a pourable mix. These chemicals are quite expensive and limited in their effectiveness such that the water demand can be practically reduced by no more than 15% in most cases. These compounds are also often called water reducing agents or superplasticizers in the gypsum and cement industries.

[0010] There are two common commercial methods to make the low water demand alpha plaster, a "dry" process wherein lump gypsum rocks are calcined at high temperatures and pressures by live steam in a closed vessel and a "wet" process wherein the gypsum is slurried in water and calcined at high temperatures and pressures in a slurry to give the hemihydrate that needs to be filtered and dried before use. Note that the starting material for both the wet and dry processes is gypsum, in the former case in lump form and the latter case as a finely divided gypsum powder suspended in water in the autoclave.

[0011] There are also several different techniques to make the beta plaster, examples being a simple open tray in an oven, a rotary kiln, a commonly used kettle process operating in either a batch or continuous mode, as

- 5 -

exemplified in Figure 2, or flash calcined techniques where the gypsum is exposed to high temperature gases for a short period of time to remove the combined crystal water in the gypsum. The plaster characteristics resulting from these various processes can be quite different from one another not only as a result of the calcination equipment used but also the process parameters implemented during calcination. In general, however all of these processes under all conditions result in a hemihydrate plaster of water demand higher than those found for the alpha hemihydrate processes.

[00012] The ideal calcination to produce either the alpha or beta plasters will result in complete conversion from gypsum to hemihydrate. In practice, however, other species are produced: residual uncalcined gypsum, soluble anhydrite, insoluble anhydrite, or perhaps even calcium oxide.

[00013] It is well known in the industry that if the plaster is overcalcined so that some insoluble anhydrite is produced then the pourable water demand of the resultant plaster can be reduced. This is because some of the gypsum has been converted to the inert anhydrite form and is no longer available to set, as well as behaving as a surface treatment to the hemihydrate preventing it from disintegrating upon mixing. This practice has the disadvantage of restricting the setting characteristics of the resulting slurry and reducing the strength development properties of the setting slurry.

[00014] Similarly, different processes have been described where treatments are applied to the beta plaster to reduce the water demand in a manner similar to the natural aging process described earlier. U.S. Patent 3,898,316 to Flood describes an aridization process whereby soluble salts are added to a continuous calcination to reduce the water demand. U.S. Patent 3,415,910 to Kinkade describes a two step process whereby the gypsum is calcined to hemihydrate and then re-wetted and heated in the kettle once again to give a low water demand plaster. U.S. Patent 4,533,528 to Zaskalicky describes the continuous calcination of wet synthetic or chemical byproduct

- 6 -

gypsum to give a beta plaster of lower water demand as a result of the gypsum being wet when added to the kettle. U.S. Patents 4,238,445 to Stone and 4,201,595 to O'Neill both describe processes whereby the plaster is treated with small amounts of liquid water, and ground to give a reduced water demand plaster, although there was some significant degradation of the ability of these plasters to develop strength on setting. In addition, if the plaster from these processes was not used immediately then it needed to be dried to avoid the plaster having unpredictable setting properties. U.S. Patent 4,360,386 to Bounini also describes a process where the plaster is sprayed with an aqueous solution of a solubilizing agent while being ground to give a low water demand plaster. More recently U.S. Patent application Publication 2005/0152827 to Bold describes a multistep process involving treating beta plaster with a water and/or steam at 75 to 99°C, followed by curing and drying. In general the water spray/curing/drying processes result in an increase in residual gypsum content such that the treated plaster contains 3-7% dihydrate.

[00015] It is possible to reduce the water demand by these processes in the order of 15-30% but all of these forced aging processes are costly to implement in one form or another. In the case of aridization it is necessary to add soluble salts to the plaster, restricting its use in gypsum board applications and resulting in corrosion problems with the equipment in plaster applications. There are several treatments that are basically different ways of moistening, curing and drying. In general these processes limit production rates and require significant capital investment. In addition, as described recently by Bold, the two main concerns are unintended rehydration, which creates dihydrate, acting as crystallization seeds in plaster slurries as well as build-ups or scaling in the equipment. The formation of dihydrate can result in early stiffening of the setting mix, and yet the aged plaster is slow to dissolve resulting in a long dragged out final set. Overall the setting properties of this type of slurry make it very difficult to use in a rapid production process. As a result of these problems, the post-calcination treatment of beta plaster has had limited application, especially in the production of gypsum board. Aridization is commonly used for industrial plasters

but a process to give a low water demand plaster without the addition of soluble salts would be welcomed by the industry.

[00016] It would seem that an alpha plaster would be more ideal for many of these beta plaster applications, but the production of alpha hemihydrate is much more costly and difficult to perform. In addition, the properties of an alpha plaster do not lend themselves very easily to processes where the hemihydrate slurry must set very quickly to give a low density, lightweight product, such as gypsum board.

[00017] If an application required a hemihydrate plaster intermediate between a typical alpha and beta plaster, the conventional manner to provide this product is to build two production facilities, one for alpha and one for beta, along with a blending plant to allow the production of a plaster intermediate between these two types of materials. U.S. Patent 6,964,704 to Cox describes a process whereby gypsum is briquetted and then calcined in an autoclave to give a material that is intermediate in performance.

[00018] One of the ways that the gypsum industry uses to measure the setting properties of a hemihydrate plaster is to measure the temperature rise curve that results from the exothermic hydration of hemihydrate to gypsum. Different companies have different procedures/techniques to monitor this property. It is generally desired in the manufacture of gypsum board for the setting process to start off slowly to allow the paper face liners to be wet by the slurry, but to finish quickly so that the hydration process is as complete as possible before the board enters the dryer. One commonly used technique is to determine the maximum slope of the hydration curve ($^{\circ}\text{C}$ per minute), with the preferred behavior being a very low slope immediately after mixing, and the maximum slope appearing very late in the overall hydration process. In this case, the hemihydrate board stucco is setting very fast until almost the very end of the hydration time. This is commonly associated with improved strength properties of the final slurry. The beta plasters perform very well by this measure, giving a

set curve as exemplified by Figure 1. A typical alpha plaster however, will have a higher overall temperature rise because of the lower water demand and lower mix heat capacity, but the overall setting process near the end of hydration is very sluggish and takes a long time to finish.

[00019] Other gypsum plaster applications require different setting properties. Wall plasters require more strength than would be typically found for a board plaster but require the "body" exhibited by a beta plaster but not by an alpha plaster. Molding plasters require the ability to provide accurate reproductions of detail and good strength properties, along with well-controlled expansion/contraction properties. Set control and crystal habit modifiers can be used to modify the properties of gypsum plasters to fine tune the performance needed, but in general the starting point has been an alpha plaster, a beta plaster, or a blend of the two.

[00020] The most commonly used additive to control the hemihydrate setting process is ground gypsum accelerator, effectively to act as seed crystals that provide a larger surface area of gypsum for the dissolved calcium and sulfate ions to crystallize upon. Ground gypsum accelerators are made in many forms by several processes in order to maximize or stabilize the activity of the gypsum crystal surface. Another type of accelerator also exists, commonly called chemical accelerators, which cause the chemical processes of dissolving the hemihydrate and transporting the calcium and sulfate ions to the growing gypsum crystals to take place more quickly. Typical chemical accelerators are potassium and aluminum sulfates, or other soluble sulfates, or sulfuric acid. Chemicals that increase ionic strength or increase the solubility of the hemihydrate more than that of the gypsum are also chemical accelerators.

[00021] There are several chemicals that can retard the rate of the hydration process as well. These materials are typically chelating agents that can interfere with the chemical activity of the calcium ions, or chemicals that interfere with the dissolving of the hemihydrate or chemicals that block the surface of the

- 9 -

gypsum crystals from receiving soluble calcium and sulfate ions. Typical commercial retarders are diethylene triamine pentaacetic acid (DTPA), citric acid, tartaric acid and hydrolyzed keratin proteins; but many chemical compounds that adsorb on the surface of gypsum crystals will retard the hemihydrate setting process. Sugars found in lignin sulfonates, polyacrylic acids and polyphosphates, for example, are all effective retarders although they may be added to a setting hemihydrate slurry for another reason such as a dispersing agent.

SUMMARY OF THE INVENTION

[00022] In one broad aspect, a process for treating beta calcium sulfate hemihydrate is provided. The process comprises exposing beta calcium sulfate hemihydrate to steam at a pressure above atmospheric pressure.

[00023] An advantage of this broad aspect is that the treatment will reduce the water demand of the beta calcium sulfate hemihydrate. It has been found that the water demand of a beta calcium sulfate hemihydrate treated according to this broad aspect may be reduced by up to 40% or greater. Additionally, it has been found that the reduction in water demand can be enhanced with increased steam temperature and pressure. Additionally, it has been found that the treatment of beta calcium sulfate hemihydrate according to this broad aspect reduces the water demand of the treated plaster at steam pressures ranging from 0.1 psi to 210 psi above atmospheric (i.e. psi_g). Additionally, it has been found that the treatment of freshly calcined beta calcium sulfate hemihydrate according to this broad aspect reduces the water demand of the treated plaster at steam temperatures ranging from 100°C to 200°C.

[00024] Another advantage is that a beta calcium sulfate hemihydrate treated according to this broad aspect may exhibit beneficial setting properties, without using high levels of chemical accelerator, retarding agents or chemical dispersants. That is, the setting properties of a slurry made with the beta calcium sulfate hemi hydrate treated according to this broad aspect may have similar

setting properties to a slurry made with a high water demand untreated beta calcium sulfate hemihydrate.

[00025] Additionally, it has been found that the reduced water demand occurs for both natural and synthetic gypsum. Furthermore, it has been found that the water demand reduction may still take place if the beta calcium sulfate hemihydrate being treated contains high levels of soluble anhydrite.

[00026] Another advantage of this broad aspect is that that if the untreated beta calcium sulfate hemihydrate contains residual calcium sulfate dihydrate, some of this dihydrate may be converted to hemihydrate in the process. Similarly, if the untreated beta plaster contains soluble calcium sulfate anhydrite, some of this soluble anhydrite may be converted to hemihydrate in the treatment process. Accordingly, a beta calcium sulfate hemihydrate treated according to this broad aspect may be closer to a chemical analysis of 100% hemihydrate than an untreated beta calcium sulfate hemihydrate.

[00027] Another advantage of this broad aspect is that the process may not result in the reduction of the compressive strength of cubes made with the treated beta calcium sulfate hemihydrate, compared to gypsum cubes of similar density and set time made with untreated plaster.

[00028] In some embodiments, the process comprises providing the beta calcium sulfate hemihydrate to a pressure chamber, and providing steam to the pressure chamber to reach a desired pressure. In further embodiments, the process comprises maintaining the pressure in the pressure chamber above atmospheric for a residence time of at least 5 seconds. Such embodiments are advantageous because the beta calcium sulfate hemihydrate will exhibit a reduced water demand after a relatively short treatment time. A treatment in accordance with this embodiment may achieve a reduced water demand after only seconds.

- 11 -

[00029] In some embodiments, the beta calcium sulfate hemihydrate is provided to the pressure chamber at an initial plaster temperature, and the steam is provided to the pressure chamber at an initial steam temperature, and the method further comprises selecting the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time such that during the process less than 2 % of the beta calcium sulfate hemihydrate is converted to calcium sulfate anhydrite, and the water demand of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced by at least 3%.

[00030] In some embodiments, the process further comprises releasing the pressure and cooling the beta calcium sulfate hemihydrate to a temperature below 60°C. In some such embodiments the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are selected such that less than 2% of the beta calcium sulfate hemihydrate is converted to calcium sulfate dihydrate during the cooling process.

[00031] In some embodiments, the initial plaster temperature is between 60°C and 200°C, the initial steam temperature is between 100 °C and 200 °C, the pressure is between 0.1psi_g and 210psi_g, and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds. Advantageously, it has been found that a beta calcium sulfate hemihydrate provided to a pressure chamber at 175°C and exposed to steam at pressures of 65psi_g for 3 minutes will exhibit a water demand of 55 ml/100 g, whereas a similar untreated calcium sulfate hemihydrate will exhibit a water demand of 91 ml/100g.

[00032] In some embodiments, the pressure chamber is heated to a chamber temperature, and the steam is heated in the pressure chamber to a final temperature higher than the initial temperature, and the method further comprises selecting the chamber temperature such that during the process less than 2% of the beta calcium sulfate hemihydrate is converted to calcium sulfate anhydrite, and the water demand of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced by at least 3%.

[00033] In some embodiments, the chamber temperature is between 115 °C and 200°C, the initial plaster temperature is between 60°C and 200 °C, the initial steam temperature is between 100°C and 115 °C, the final steam temperature is between 115°C and 200 °C, the pressure is between 0.1psi_g and 210psi_g, and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds.

[00034] In some embodiments, the steam has a dew point temperature at the pressure, and the steam is provided to the pressure chamber at an initial steam temperature within +/- 5°C of the dew point temperature.

[00035] In some embodiments, the steam has a dew point temperature at the pressure, and the steam is provided to the pressure chamber at an initial temperature less than the dew point temperature, and is heated in the pressure chamber to a final steam temperature within +/-5°C of the dew point temperature.

[00036] In some embodiments, the steam is provided at an initial steam temperature between 100 °C and 200°C.

[00037] In some embodiments, the steam has a dew point temperature at the pressure, and the beta calcium sulfate hemihydrate is provided to the pressure chamber at a plaster temperature within +/- 5°C of the dew point temperature.

[00038] In some embodiments, the desired pressure is between 0.1 psi_g and 210 psi_g. In further embodiments, the desired pressure is between 10 psi_g and 200 psi_g.

[00039] In some embodiments, the residence time is between 5 seconds and 900 seconds. In further embodiments, the residence time is between 5 seconds and 600 seconds.

[00040] In some embodiments, the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further selected such that a residual gypsum content of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced

during the process. In further embodiments, the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further selected such that the soluble anhydrite content of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced during the process.

[00041] In some embodiments, during the residence time, additional steam is provided to the pressure chamber. In some embodiments, prior to and during the residence time, the pressure chamber is heated.

[00042] In some embodiments, the method further comprises selecting the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time such that during the process the set time of the beta calcium sulfate hemihydrate is increased by no more than 15%.

[00043] In a further broad aspect, a utilization process is provided for utilizing the product of the treatment process. The utilization process comprises mixing the calcium sulfate hemihydrate with water to form a pourable slurry.

[00044] In some embodiments, 10 parts of the calcium sulfate hemihydrate are mixed with less than 7.5 parts water by weight to form the pourable slurry.

[00045] In another broad aspect, a process for treating beta calcium sulfate hemihydrate is provided. The process comprises providing a quantity of beta calcium sulfate to a pressure chamber at a plaster temperature; and providing steam at an initial steam temperature to the pressure chamber to reach a pressure above atmospheric pressure in the pressure chamber. The initial plaster temperature, initial steam temperature, and pressure are selected such that less than 2% of the beta calcium sulfate hemihydrate is converted to calcium sulfate anhydrite, and the water demand of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced by at least 3%.

[00046] In some embodiments, the process further comprises maintaining the pressure in the pressure chamber above atmospheric for a residence time. In further embodiments, the process comprises releasing the pressure and

- 14 -

cooling the beta calcium sulfate hemihydrate to below 60°C. In some such embodiments, the initial plaster temperature, initial steam temperature, and pressure are further selected such that during cooling, less than 2% of the beta calcium sulfate hemihydrate is converted to calcium sulfate dihydrate.

[00047] In some embodiments, the initial plaster temperature is between 60°C and 200°C, the initial steam temperature is between 100°C and 200°C, the pressure is between 0.1 psi_g and 210 psi_g and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds.

[00048] In some embodiments, the pressure chamber is heated, and the steam is heated in the pressure chamber to a final steam temperature higher than the initial steam temperature.

[00049] In some embodiments, the initial plaster temperature is between 100°C and 200°C, the initial steam temperature is between 100°C and 115°C, the final steam temperature is between 115°C and 200°C, the pressure is between 0.1 psi_g and 210 psi_g, and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds.

[00050] In some embodiments, the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further selected such that a residual gypsum content of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced during the process. In further embodiments, the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further selected such that a soluble anhydrite content of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced during the process.

[00051] In another broad aspect, another process for treating beta calcium sulfate hemihydrate is provided. The process comprises providing a quantity of beta calcium sulfate to a pressure chamber at a temperature of between 120 °C and 190°C; providing steam at a temperature of between 115°C and 195°C to the pressure chamber to reach a pressure of between 10psi_g and 200psi_g in the

pressure chamber; and maintaining the pressure in the pressure chamber at between 10psi_g and 200psi_g for between 5 and 900 seconds

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[00052] These and other advantages of the present invention will be more fully and particularly understood in connection with the following description of the preferred embodiments of the invention in which:

[00053] Figure 1 is an example of a set curve exhibited by known beta calcium sulfate hemihydrates;

[00054] Figure 2 is an example of a known process used in the calcination of gypsum;

[00055] Figure 3 is a flow diagram of an embodiment of a process in accordance with the present invention; and

[00056] Figure 4 is a front view of an embodiment of a pressure chamber suitable for use in the process of the present invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

DESCRIPTION OF TEST METHODS

[00057] Gypsum Phase Analysis: The percent composition of dihydrate, hemihydrate, anhydrite (III), free water, and other material was determined through a gravimetric gypsum phase analysis procedure as follows: An empty container was weighed on a balance accurate to 0.0001 g. 4 to 6 grams of sample was added to the container (previously fine ground with mortar and pestle as necessary) and weighed and left in air at 60-80% relative humidity overnight. The sample was then dried for 2 hours at 45°C in a digitally controlled constant temperature oven by Yamato DKN600 (Santa Clara, CA) and weighed afterwards. Next, 20 mL of distilled water was added to the sample, the sample was covered and then allowed to rehydrate at room temperature for 2 hours.

Afterwards, the sample was again dried overnight at 45 °C and weighed afterwards. The sample was then heated for 2 hours at 300 °C in a Sentry Xpress 2.0 kiln by Orton (Westerville, Ohio). The sample was then covered and cooled briefly and weighed as soon as possible. Finally, the weight % free water, % soluble anhydrite (III), % dihydrate, % hemihydrate and % other material was calculated from the weight results.

[00058] Moisture Balance Analysis: Moisture content was determined by the weight loss of a sample during heating in an Ohaus MB45 moisture analyzer (Pine Brook, NJ). A sample pan was weighed and approximately 2 grams of sample was added to the sample pan. The pan and sample underwent a maximum rate heat ramp to 200 °C until the weight loss had stabilized and percent moisture was recorded.

[00059] Continuous Kettle Calcination: A continuous calcination operates by maintaining a steady feed into and out of a kettle. The laboratory scale continuous kettle apparatus used was a custom built 20 litre vessel with a mechanical stirrer, designed such that plaster is produced from the bottom of the kettle once the kettle is full to a certain volume (see Figure 4). The kettle was heated by the use of two heat sources, one jacket around the sides of the kettle and one on the bottom base of the kettle each variably controlled by a 10 amp, 1.4 KVA Variac by Staco Energy Products (Dayton, OH). A continuous calcination process was conducted by maintaining the desired temperature in the kettle by continuously feeding gypsum on a variable basis with an Eriez (Erie, PA) N12-G30HZ-115/230 vibrator feeder. The material was fed into the top of the kettle, when the volume of the kettle reaches a certain capacity, material is forced from the bottom out through a weir tube on the side of the kettle. The weir tube had an air lance that keeps the material fluidized as it came up the weir tube to the discharge port. The mechanical stirrer agitated the bed so that there was an even temperature distribution in the kettle. The operation of the kettle was initiated by turning on the heaters, dust extractor, mechanical stirrer, air lance and temperature recording devices. Once the kettle had reached around 130°C

- 17 -

the feed of gypsum was started. The kettle continued to heat up as material was fed in until the control temperature was reached after which the gypsum was fed into the kettle to keep the temperature at a constant level. The kettle took approximately 45 minutes to fill and once it was producing calcined material it was left for another 45 minutes (approximately) in order to allow for the operation to become settled and have a uniform output. Temperatures were monitored at the bottom of the weir tube and near the top of the bed by a type K thermocouple. The temperature data was read by a Sper Scientific 800024 thermometer (Scottsdale, AZ) with the appropriate computer logging software.

[00060] Batch Calcination: The operation of a batch calcination was conducted by preheating the kettle between 140°C and 160°C and then the feed was started. Batch calcinations calcined approximately 9 kg of plaster. The feed rate in the batch calcination was kept constant at 150 grams/minute in order to achieve a kettle fill time between 45 and 90 minutes. Once the feed was started the kettle temperature dropped, after which the side heaters were manually cycled on and off such that the temperature was maintained between 110°C and 120°C. Once the feed to the kettle was stopped the kettle operated with only the bottom heaters on such that the temperature of the plaster rose gradually. The temperature of the plaster increased because the amount of water being driven off decreased and there was less to drive off. When the temperature reached between 145°C and 155°C the plaster was removed by opening the bottom gate on the kettle. If an aridized batch calcination is conducted calcium chloride was added with the gypsum during the calcination process. For a 9kg batch there was an addition of 0.1% of calcium chloride by weight, or 9 grams for the full batch calcination. The operation of the batch calcination was conducted in the same manner as an aridized batch, only without the addition of calcium chloride.

[00061] Particle Size Analysis Malvern: Particle size distribution was measured using a Malvern Mastersizer 2000 (Worcestershire, United Kingdom). The test was conducted by dispersing the sample in a solution of isopropyl alcohol in a wet dispersion unit operating at 1800 RPM. A material density

- 18 -

setting of "gypsum (avg)" was assumed and the measurement was performed at between 10 and 20 obscuration, after background subtraction.

[00062] Machine Mix Water Demand: A machine mix water demand measurement was determined by adding 400 grams of plaster over 30 seconds to an iteratively investigated amount of room temperature equilibrated water containing 1.0 g of sodium citrate, in a blender (Cuisinart SmartPower (East Windsor, NJ)) followed by mixing for 7 seconds at the highest speed. The blended slurry was then poured into a 2 inch diameter, 4 inch tall cylinder on a clean glass plate. Once the tube was filled it was lifted in a swift vertical motion allowing the slurry to spread into a patty of a measured diameter (known as slump). The target diameter of the plaster at its described water demand was 7.5 inches.

[00063] Compressive Strength: The compressive strength of a set gypsum cube was tested by setting plaster in the form of 2 inch cubes, and mechanically tested by a hydraulic compression test machine from Test Mark Industries (Beaver Falls, PA). 600 grams of plaster was mixed to a described water demand, over the course of 30 seconds followed by blending for 7 seconds. The slurry was then poured into a 2 inch cube mould in excess with the corners puddle with a spatula to remove any entrained air voids. The excess slurry was later struck off to level with a putty knife prior to complete hydration while the cubes were removed from the mould after complete hydration. The Vicat setting time was measured using a Vicat test instrument by Humboldt MFG CO. (Norridge IL). The cubes were weighed wet and dried overnight at 45°C. The cubes were weighed again after drying to constant mass was complete. The cubes were then tested in the hydraulic compression test machine with the top surface of the cube facing the side to avoid any effects due to sedimentation from gravity. The cubes were tested at a loading rate of 60 to 160 lbs/sec. The peak strength was recorded and divided by the surface area of the cube and reported as the compressive strength.

[00064] Temperature Rise Set Curves: The set curve of a plaster sample was determined by measuring the exothermic temperature rise of a plaster slurry as a function of time in an insulated calorimeter using an Extech Instruments 421508 Thermometer (Waltham, MA) and type K thermocouple. 400 grams of plaster were added to a described amount of water over 30 seconds and blended for 7 seconds. The mix was then poured into a styrofoam cup in the calorimeter and sealed while the temperature was recorded at 0.1 C accuracy in 1 second increments. The resulting temperature versus time data curve was analyzed to determine the temperature rise, the 98% set time and the time and temperature of the maximum slope. In some examples, where ball milled accelerator was added, this accelerator was made by ball milling 750 g of raw gypsum and 15 grams of a surfactant Nansa HS90/AF (Albright & Wilson Americas, Glen Allen, VA, USA) in Lortone QT12/QT66 Rotary Tumbler (Seattle, WA, USA) for 240 minutes. The Rotary Tumbler was loaded with 40 of 1 inch diameter steel balls and 20 of 1 inch diameter steel cylinders 1 inch long.

[00065] Embodiments of the invention provide a process for the post-calcination treatment of a beta calcium sulfate hemihydrate, which provides a beta calcium sulfate hemihydrate with improved characteristics. The process involves exposing calcium sulfate hemihydrate (referred to hereinafter as plaster) to steam at pressures above atmospheric. The process, when carried out under conditions described below, reduces the water demand of the plaster to a desired level. In some embodiments, the water demand of the plaster is reduced by at least 3%, and up to 40% or greater. In some embodiments, the process is carried out under conditions which reduce the water demand of the plaster to a desired level, while not promoting the conversion of the plaster to insoluble calcium sulfate anhydrite, and not promoting the conversion of the plaster to calcium sulfate dihydrate (gypsum). The conditions will presently be described.

[00066] In accordance with the invention, the water demand of the plaster may be reduced to a desired level by exposing the plaster to steam at pressures above atmospheric in a pressure chamber for a period of time (referred to

- 20 -

hereinafter as the residence time). It has been found that the reduction in water demand occurs over a wide range of steam temperatures and pressures. Surprisingly, it has been found that the treatment can be effective whether the steam is provided as superheated steam or as saturated steam or in a condensing environment. Surprisingly, it has also been found that the residence time required to achieve a reduction in water demand is reduced as the pressure in the pressure chamber is increased, and the temperature of the steam is increased. It has also been found that the treatment process is surprisingly rapid in effect under certain conditions. Furthermore, it has been found that the reduction in water demand can be altered depending on the residence time. Accordingly, a user may select a residence time based on the desired characteristics of the plaster. It has also been found that the treatment conditions can be very effective while at the same time resulting in a plaster after treatment with very low levels of adsorbed water and as a result may reduce the conversion of plaster to gypsum upon cooling of the treated plaster.

[00067] In order to reduce the conversion of the plaster to gypsum during the process, the plaster may be provided at a temperature above the temperature at which conversion to gypsum occurs, and the amount of water available to be adsorbed by the plaster may be reduced. Generally speaking, plaster will convert to gypsum in the presence of water at temperatures below 60°C. Accordingly, the plaster may be provided to the process above 60°C. Additionally, the amount of water available to be adsorbed by the plaster may be reduced by reducing the amount of steam which condenses during the treatment process. This can be beneficially influenced by providing the plaster to the process at an even further elevated temperature, i.e. well above 60°C. In so doing, there is less water to convert the plaster to gypsum when the plaster cools to below 60°C after the completion of the process. In some embodiments, the plaster may be provided at a temperature close to the dew point of the steam. In further embodiments, the plaster is provided at or above the dew point of the steam. That is, in an embodiment wherein the process is carried out at a pressure of 40 psi_g, and the steam is provided at or heated to at least 143°C

(which is the dew point at 40 psi_g), the plaster may be provided at a temperature at or above 143°C, to inhibit the steam from condensing on the plaster. In further embodiments, the plaster is provided at a temperature below the dew point of the steam, resulting in the steam condensing into the plaster and the plaster temperature being raised towards and eventually to the temperature of the steam applied. Surprisingly the treatment process is still effective in reducing the water demand of the plaster without resulting in excessive gypsum levels in the treated plaster after cooling the plaster to below 60°C.

[00068] In some embodiments, in order to reduce the conversion of the plaster to insoluble anhydrite, the steam is provided at a temperature that is low enough to discourage the formation of insoluble anhydrite from the plaster. It has been found that such temperatures below about 200°C inhibit such formation.

[00069] As is known to those of skill in the art, calcination of gypsum to produce plaster is generally carried out at temperatures from about 120°C to about 190°C. It has been found that if the plaster is taken from the calcination process and provided to this inventive treatment process, without an intermediate storage phase, the temperature of the plaster is suitable for reducing the water demand of the plaster in the treatment process. It has also been discovered that the water demand reduction can take place without causing gypsum formation or insoluble anhydrite formation during the process. In some embodiments, the treatment process has resulted in the reduction of gypsum content. In other embodiments it has reduced the soluble anhydrite content. Accordingly, in some embodiments, in order to reduce the water demand of the plaster to a desired level in a reduced amount of time, and avoid the conversion of the plaster to gypsum after cooling, the process involves providing plaster to the pressure chamber directly from the calcination process while the plaster temperature is between 120°C and 190°C, and providing steam at a temperature of between 100°C and 200°C until the pressure in the pressure chamber is at or near the dew point of the steam, and maintaining the pressure for a given residence time. Alternatively, this process has also been shown to be effective at reducing the

Sf

water demand of stored room temperature plaster that has been reheated at a later time

[00070] Referring to Figure 3, an exemplary process 300 for the post-calcination treatment of beta calcium sulfate hemihydrate (plaster) is shown. The described process is a batch process; however, it is contemplated that the process may be a continuous or semi-continuous process. At step 302, the plaster is provided to a pressure chamber. The pressure chamber may be any suitable pressure chamber known in the art. An embodiment of a suitable pressure chamber 400 is shown in Figure 4. In the embodiment shown, pressure chamber 400 comprises a chamber body 402, a plaster inlet 404, a plaster outlet 406 and a steam inlet 408. Body 402 may be, for example, fabricated from 3 inch diameter stainless steel pipe. In some embodiments, body 402 may be cylindrical. Plaster inlet 404 and plaster outlet 406 may comprise, for example, ball valves. More specifically, in some embodiments, plaster inlet 404 and/or plaster outlet 406 may comprise valves commercially available under the name Spheri Valve, from Clyde Materials Handling, Doncaster U.K.. In the embodiment shown, the steam inlet 408 is provided at a side wall of the pressure chamber, and is positioned centrally along the height of the chamber. In other embodiments, the steam inlet may be provided in a bottom wall of the pressure chamber, or in a top wall of the pressure chamber. A conduit 410 is coupled to the steam inlet 408, for providing steam to the steam inlet 408 from the steam source 412. Steam source 412 may be, for example, a boiler. Conduit 410 may be, for example, copper tubing having an interior diameter of about ¼ inch. A venting valve 414 is coupled to the steam conduit 410, for releasing the pressure in the pressure chamber. A pressure indicator 416 is coupled to the steam conduit 410 for measuring the pressure of the incoming steam. In some embodiments, the pressure chamber body 402 may be provided with a heating member (not shown) for heating the walls of the pressure chamber. Additionally, the steam conduit 410 may be provided with a heating member. The heating member may comprise heating tape, for example, which is wrapped around the pressure chamber body 402 and/or the steam conduit. In some particular

embodiments, the heating tape may 120V heating tape having a width of 1 inch.

In other embodiments, the pressure chamber may not be heated. For example, the pressure chamber may be insulated such that there is sufficient heat from the steam and plaster to avoid condensation on the walls of the chamber without having to provide external heating to the chamber. In some embodiments (not shown) a temperature sensor, such as a thermocouple or a thermometer may be provided inside the pressure chamber body 402. In some particular embodiments, the thermocouple may be provided on a wall of the pressure chamber, and may be positioned centrally along the height of the pressure chamber.

[00071] Referring again to Figure 3, the plaster may be provided to the pressure chamber at an elevated temperature (referred to hereinafter as the initial plaster temperature). In some embodiments, the plaster is provided at an initial plaster temperature of between 60°C and 200°C. More specifically, in some embodiments, the plaster may be provided at an initial plaster temperature of between about 120°C and 190°C. In some embodiments, the plaster may be provided to the pressure chamber directly from a calcination process. In such embodiments, the plaster may be heated to the initial plaster temperature in the calcination process, and no additional heating of the plaster may be required. In other embodiments, the plaster may be provided from elsewhere, for example a storage tank. In such embodiments, at step 304, the plaster may be pre-heated prior to being provided to the pressure chamber. In other embodiments, the plaster may be provided to the pressure chamber directly from the storage tank, and may be pre-heated in the pressure chamber prior to steam treatment.

[00072] The plaster may be provided to the pressure chamber in a variety of forms. Furthermore, the plaster may not be pure calcium sulfate hemihydrate, and may comprise one or more of a residual gypsum content, a soluble calcium sulfate anhydrite content, an insoluble anhydrite content, as well as other residual compounds. In some embodiments, the plaster is provided as a powder, and is deposited into the pressure chamber to form a loosely packed bed. In

- 24 -

some embodiments, the pressure chamber has a volume of between about 0.0015 cubic meters and about 10 cubic meters, and is filled with plaster such that the loosely packed bed comprises between about 50% and about 95% of the volume, and such that the loosely packed bed has a void space of between about 40% and 80%. However, in alternate embodiments, alternate volumes, quantities of plaster, and void space may be used.

[00073] At step 306, steam is provided to the pressure chamber. The steam may be provided until a desired pressure is reached in the pressure chamber. In some embodiments, the desired pressure is between 0.1 psi_g and 210 psi_g. More specifically, in some embodiments, the desired pressure is between 10 psi_g and 200 psi_g. In some particular embodiments, the pressure is selected such that at the pressure, the dew point temperature of steam is at or near (i.e. within +/- 5°C of) the temperature of the plaster. For example, if the initial plaster temperature is 143°C, the pressure may be selected to be about 40 psi_g, which is the pressure at which the dew point of steam is 143°C. In other embodiments, the pressure may be above or below the dew point pressure of steam at the plaster temperature.

[00074] The steam may be provided at a wide range of temperatures. In some embodiments, the steam may be provided at an initial temperature, and may remain essentially at the initial temperature (e.g. within +/- 5°C of the initial temperature) for the duration of the process. In other embodiments, the steam may be provided at an initial temperature, and may be heated to a final temperature higher than the initial temperature within the pressure chamber. In either case, the pressure chamber may be provided with heated walls, either for maintaining the steam at the initial temperature, or for heating the steam to the final temperature.

[00075] In embodiments wherein the steam is provided at the initial temperature and maintained essentially at the initial temperature for the duration of the process, the initial temperature may be between about 100°C and about

200 °C. More specifically, in some embodiments, the initial temperature may be between about 115 °C and about 195 °C. In some embodiments, the steam may be provided such that when the desired pressure is reached, the steam is superheated. For example, the steam may be provided at a temperature of about 143°C, until a pressure of about 22 psi_g is reached in the pressure chamber. In other embodiments, the steam may be provided such when the desired pressure is reached, the steam is saturated. For example, the steam may be provided at a temperature of about 143°C, until a pressure of about 40 psi_g is reached in the pressure chamber. In yet other embodiments, the steam may be provided such that when the desired pressure is reached in the pressure chamber, the steam is at condensing conditions. For example, the steam may be provided at a temperature of about 153°C, until a pressure of about 60 psi_g is reached in the pressure chamber.

[00076] In other embodiments, as previously mentioned, the steam may be provided at an initial temperature, and may be heated to a final temperature within the pressure chamber. In some embodiments, the steam may be provided at an initial temperature of between about 100°C and about 115 °C, and may be heated to a final temperature of between about 115°C and about 200°C within the pressure chamber. More specifically, in some embodiments, the steam may be provided at an initial temperature of about 100°C and may be heated to a final temperature of between about 115 °C and about 195°C within the pressure chamber. For example, the steam may be provided at 100°C, and the walls of the pressure chamber may be heated to 143°C. Accordingly, as the steam is added, the temperature of the steam will rise towards a final temperature of 143°C.

[00077] In any of the above described embodiments, the initial temperature of the plaster, the initial and final temperature of the steam, and the temperature of the chamber walls may have a variety of relationships. In some embodiments, the initial plaster temperature and the chamber temperature may be higher than the initial temperature of the steam. Accordingly, the steam will be heated to the final temperature within the pressure chamber. In other embodiments, the initial

plaster temperature, the initial and final steam temperature, and the chamber temperature may be similar or essentially the same. In such embodiments, the steam temperature may remain constant within the pressure chamber. In other embodiments, the initial steam temperature and the chamber temperature may be hotter than the initial plaster temperature. In such embodiments, some steam may condense on the plaster as the steam is added to the pressure chamber.

[00078] When the desired pressure is reached, the flow of steam to the pressure chamber may be stopped, and the pressure may be maintained in the pressure chamber for a residence time (step 308). During the residence time, additional heat may be provided to the pressure chamber, for example by heating the walls of the pressure chamber. Furthermore, during the residence time, additional steam may be provided to the pressure chamber. The residence time may be selected based on the desired characteristics of the plaster. It has been found that a reduction in the water demand of the plaster can be achieved for residence times of as low as 5 seconds. However, as the residence time is increased, the reduction in water demand is enhanced. Accordingly, in some embodiments, the residence time is between 5 seconds and 900 seconds. In further embodiments, the residence time is between 5 seconds and 600 seconds. In one particular embodiment, the residence time is 300 seconds. In alternate embodiments, the residence time may be greater than 900 seconds. For example, in the manufacture of wallboards, it may be desired to reduce the water demand of the plaster by about 15 %. Accordingly, the residence time may be between 30 and about 120 seconds, depending on the other process variables. In another example, in the manufacture of moulds for the ceramics industry or for floorscreed binder, it may be desired to reduce the water demand of the plaster by about 35%. Accordingly, the residence time may be about 300 seconds or greater, depending on the other process variables.

[00079] At step 310, the pressure in the pressure chamber is released. The plaster may be immediately removed from the pressure chamber, or may be allowed to cool within the pressure chamber. Over the course of the residence

time, depending on the temperature of the steam, the plaster, and the chamber walls, some steam may condense and be adsorbed into the plaster, as was previously described. It has been found that when the pressure is released, a portion of the condensed steam evaporates. Accordingly, when the plaster cools below 60°C, a reduced amount of water is available to convert the plaster to gypsum.

[00080] When the plaster has cooled, it may be stored, and/or used to produce gypsum board products such as fiber boards, wall boards, and flooring compositions, or other products such as ceiling boards, floor boards, exterior sheathing boards, gypsum blocks, ceiling tiles, high strength wall plasters, glass reinforced gypsum panels, ceramic moulds, statuary, modeling plasters, pattern making plasters, architectural mouldings, casting plasters, engineering plasters, absorbent granules, mine subsidence cements and guniting. In order to produce the gypsum board products, the treated plaster may be combined with water to form an aqueous slurry. It has been found that plasters treated according the process 300 exhibit a reduced water demand (i.e. require less water to form a pourable slurry) as compared to untreated plasters. Accordingly, in some embodiments, the treated plaster may be combined with between about 3% and about 40% less water than would be required for an untreated plaster. For example, if an untreated plaster required about 78 ml of water per 100g of plaster to form the slurry, the treated plaster may be combined with less than 75 ml of water per 100g of plaster to form the slurry.

[00081] After mixing with water and various additives, the slurry may be poured into a mould, formed between paper sheets, applied to wall surfaces or poured onto floors, pumped and sprayed onto surfaces or into moulds, and may be left to set. It has been found that slurries made with a plaster treated according to process 300 exhibit beneficial properties normally associated with plasters having higher water demands. That is, slurries made with a plaster treated according to process 300 are fluid, reduce drying costs, reduce dispersant costs, are strong when set, provide good detail in castings, have low

soluble salt levels, and have long mould life. They also allow efficient manufacturing processes by showing good response to accelerator to give short set times without early stiffening or delayed final set in the hydration curve.

EXAMPLES

Example 1 Treatment of Natural Gypsum Hemi-Hydrate Plaster

[00082] A laboratory scale continuous kettle calcination was performed using three natural gypsum samples; a lower purity sample called LP2 from USG, Chicago, USA, a high purity gypsum sample called HP1 used in the manufacture of gypsum board, and a high purity very finely ground gypsum called Terra Alba (TA) also sold by USG, Chicago, USA. Calcination temperatures for the 3 gypsum samples were 160°C, 160°C and 165°C respectively, which correspond to the initial plaster temperatures in the treatment process. This kettle has been shown in previous studies to be an accurate model of production kettles currently in use around the world. The gypsum phase analysis of this plaster showed the purity levels to span the range that would be considered typical of what is commonly in use around the world. A diagram of the laboratory kettle apparatus is shown in Figure 2 and is described below.

[00083] The treatment process was carried out using a pressurized vessel as shown in Figure 4. This pressure vessel consisted of a vertical pipe of inside diameter 3 inches fitted with an inlet port to allow steam entry, a pressure gauge to monitor internal pressure, and a vent port to release the pressure after treatment. To enable flow of material through the treatment chamber, large valves were attached at both the top and bottom of the treatment chamber such that the bottom valve could be closed, the fresh plaster poured in through the top open valve, and then the top valve be closed to enable the chamber to be pressurized. After treatment was complete, the chamber was vented and the bottom valve was opened to release the plaster for testing.

[00084] The treatment chamber was located so that plaster coming from the kettle was able to fall directly into a storage area above the top valve for the

treatment apparatus in order to maintain the high temperature of the plaster. In addition the overall treatment apparatus was held at high temperature through the use of a heating tape wrapped around the stainless steel treatment chamber and initial storage area. The overall temperature of the chamber prior to addition of the plaster was approximately the calcination temperature to make sure that the plaster was not cooled by the pressure chamber. The steam was provided by a boiler operating at 150°C. The pressure inside the chamber was monitored and steam was added until the target pressure was achieved, being topped up as needed to maintain the pressure. This pressure was maintained for various time periods to determine the impact of treatment time for trials at 40 psi_g and 20 psi_g steam pressure, these pressures establishing the minimum steam temperatures within the chamber assuming saturated steam conditions. Since the plaster was above this temperature the steam superheated to the plaster temperature.

[00085] Samples were taken after residence time of 0 minutes (i.e. bringing the chamber up to pressure and then immediately releasing it), up to 30 minutes.

[00086] The plaster samples were analyzed for phase composition with the results as shown below.

Treatment Results for Laboratory Kettle Calcined Natural Gypsum

Natural Gypsum Source	Pressure (psig)	Time (min)	Free water %	All %	HH %	DH %	Other %	Mineral Average Particle Size (µm)	WD (ml/100g)
LP2	untreated		0.10	0.00	61.94	13.23	24.82	33.5	77
LP2	40	0	0.34	0.00	68.48	7.09	24.43		70
LP2	40	5	0.27	0.00	68.29	7.15	24.56		49
LP2	40	10	0.34	0.00	71.65	3.13	25.22		55
LP2	40	30	2.36	0.00	65.63	8.67	25.70		56
LP2	20	5	0.28	0.00	61.03	13.26	25.71		69
LP2	20	10	0.44	0.00	65.46	9.27	25.28		62

HP1	untreated		0.00	3.29	84.65	3.49	8.57	35.5	86
HP1	40	3	0.30	0.05	88.21	3.10	8.64		63
HP1	40	5	0.37	0.00	88.88	2.73	8.40		56
TA	untreated		0.00	8.43	81.95	2.61	7.01	21.2	80
TA	40	3	0.00	1.59	88.58	2.15	7.68		66

[00087] The chemical analysis showed only modest changes to the phase analysis, with a small amount of residual gypsum found in the plaster being converted to hemihydrate with the steam treatment. Also, when the hemihydrate sample contained soluble anhydrite, then the treatment converted some of this to hemihydrate but not necessarily all of it. In spite of the high affinity for soluble anhydrite to pick up water vapor, the samples with some soluble anhydrite after treatment still showed significant reduction in the water demand.

[00088] In all cases, increased time of treatment reduces the water demand without a corresponding increase in residual gypsum content.

Example 2 Different Gypsum Types

[00089] Much of the gypsum used in North America today is the synthetic gypsum that is produced by the scrubbing of flue gases containing sulfur dioxide from coal burning power plants, commonly called flue gas desulfurization gypsum or desulfogypsum. A sample of flue gas desulfurization gypsum (LDSG) was obtained from a commercial gypsum board plant, the gypsum being produced at the OPG Lambton generating station near Sarnia, Ontario. As for Example 1, the treatment process was undertaken for freshly calcined plaster produced by the laboratory continuous kettle at a calcination temperature of 160°C, once again this corresponding to the initial plaster temperature. The overall temperature of the chamber prior to addition of the plaster was approximately the calcination temperature to make sure that the plaster was not cooled by the pressure

chamber. The steam was provided by a boiler operating at 150°C. The pressure inside the chamber was monitored and steam was added until the target pressure was achieved, being topped up as needed to maintain the pressure. This pressure was maintained for various time periods to determine the impact of treatment time for trials at 40 psi_g steam pressure, these pressures establishing the minimum steam temperatures within the chamber assuming saturated steam conditions. Since the plaster was above this temperature the steam superheated to the plaster temperature. Results of these tests are shown below.

Synthetic Gypsum Source	Pressure (psig)	Time (min)	Free water %	All %	HH %	DH %	Other %	Mineral Average Particle Size (µm)	WD (ml/100g)
LDSG	untreated		0.00	5.16	83.53	3.37	7.94	56.1	71
LDSG	40	3	0.13	2.15	86.72	3.26	7.87		57.5
LDSG	40	5	0.13	0.28	89.24	2.48	8.01		56.5

[00090] The new treatment process works well with synthetic gypsum by reducing the water demand with increasing treatment time. Note that once again the process resulted in a reduction in both the soluble anhydrite content and the residual gypsum content, turning both into hemihydrate.

Example 3 Treatment Pressure and Treatment Time

[00091] The previous examples showed that with increasing treatment time there was a corresponding increase in the reduction of the machine mix water demand. Tests were also undertaken at different pressures to determine if the overall pressure of steam treatment would have an impact on the rate and degree of water demand reduction. Continuously produced laboratory scale kettle plaster was subjected to treatments at various times and pressures. The results are shown below. MB refers to the moisture balance measurement, the overall weight loss expressed as percentage that takes place upon heating of the sample up to 200°C.

[00092] The treatment process was undertaken for freshly calcined plaster produced by the laboratory continuous kettle at a calcination temperature of 180°C and 146°C, once again this corresponding to the initial plaster temperatures. The overall temperature of the chamber prior to addition of the plaster was approximately the calcination temperature to make sure that the plaster was not cooled by the pressure chamber. The steam was provided by a boiler operating at about 150°C. The pressure inside the chamber was monitored and steam was added until the target pressure was achieved, being topped up as needed to maintain the pressure. This pressure was maintained for various time periods to determine the impact of treatment time for trials at 40 psi_g and 60 psi_g steam pressure, these pressures establishing the minimum steam temperatures within the chamber assuming saturated steam conditions. Since the plaster made at 180°C was above this steam temperature the steam superheated to the plaster temperature. For the plaster made at 146°C the steam applied above 47 psi_g will represent condensing conditions and the steam will condense onto the plaster heating the plaster to the boiler temperature of about 150°C.

The Effect of Steam Pressure Applied Over Time on Machine Mix Water Demand

Gypsum at Calcination Temp (deg C)	Pressure (psig)	Time (min)	MB (%)	Free water %	All %	HH %	DH %	Other %	Mineral Average Particle Size (µm)	WD (ml/100g)
LD SG -180	untreated		6.29	0.08	0.00	88.98	3.66	7.36	30 – 35 (as in Example 2)	85
LD SG -180	40	0.5	6.3							74
LD SG -180	40	1	6.34							65
LD SG -180	40	2	6.17							66.5
LD SG -180	60	0.5	6.28	0.02	0.00	89.60	3.13	7.27		67
LD SG -180	60	1	6.20	0.01	0.00	89.57	2.69	7.74		59
LD SG -180	60	2	6.16	0.04	0.00	89.89	3.45	6.66		56
LD SG -180	60	5	6.34							55.5

LDSG -180	60	10	8.92							55
HP1 - 146	untreated			0.06	0.00	86.36	4.58	9.06	35.5 (as in Example 1)	83
HP1 - 146	20	0.5	6.02	0.15	0.00	88.03	4.09	7.88		82
HP1 - 146	29	1	6.10	0.23	0.00	88.46	3.17	8.36		81
HP1 - 146	31	1.5	6.23	0.31	0.00	88.76	3.44	7.80		78
HP1 - 146	41	3	5.84	0.23	0.00	87.76	3.38	8.85		72
HP1 - 146	53	5	5.92	0.21	0.00	88.18	3.18	8.65		64
HP1 - 146	59	10	6.76	1.07	0.00	88.56	3.17	8.27		57
HP1 - 146	60	20	6.22	0.43	0.00	88.88	2.86	8.26		56

[00093] In every case tested for different types of calcinations and different gypsum samples it was found that higher pressures resulted in lower water demands and longer treatment times resulted in lower water demands.

[00094] Note that in most cases described, the steam pressure was preferentially supplied at a pressure corresponding to a dew point temperature which would be considered below the temperature of the plaster (as determined by the calcination temperature) in order to not promote condensation into the plaster. For example at 60 psi_g, steam condenses at 153°C. Thus, at a 180°C plaster temperature, conditions would dictate that no condensation would be expected to take place. Alternatively, in the last 3 examples of HP1 (146°C plaster temperature, treated for 5, 10 and 20 minutes) the steam condensation temperature was above the temperature of the plaster. It would be expected that this would create condensing conditions for water vapour into the plaster bed which could promote the undesirable conversion of hemihydrate back to gypsum if the plaster was allowed to cool below 60°C. However, the phase analysis measurements are similar to the non condensing situation and the water demand was similarly reduced as in the other examples. A small increase in free moisture was observed.

Example 4 Different Calcination Processes

[00095] To demonstrate that this process works with other calcination processes, a sample of USG No1 Moulding Plaster was treated in the same manner as for Examples 1-3. This sample is offered to the market as a typical beta plaster, likely produced by a large scale continuous kettle. This plaster has a normal machine mix water demand of about 70-75 ml per 100 g. The flow properties were measured by pouring the slurry into a pipe of dimensions 4 inch high with diameter 2 inches and then allowing the slurry to flow from the pipe by raising it from the table (a commonly used board plant slump test). In this case the spread was measured for machine mix slurry samples at 75 ml per 100 g of plaster. The plaster was heated to 150°C before the steam treatment in an attempt to avoid condensing steam into the plaster on steam treatment. The overall temperature of the chamber prior to addition of the plaster was approximately the calcination temperature to make sure that the plaster was not cooled by the pressure chamber. The steam was provided by a boiler operating at about 150°C. The pressure inside the chamber was monitored and steam was added until the target pressure was achieved, being topped up as needed to maintain the pressure. This pressure was maintained for various time periods to determine the impact of treatment time for trials at 40 psi_g steam pressure, these pressures establishing the minimum steam temperatures within the chamber assuming saturated steam conditions. Since the plaster heated to 150°C was above this temperature the steam superheated to the plaster temperature.

[00096] The results of these tests are shown below. Note that the treated commercial No1 Moulding Plaster had a much larger spread after treatment.

[00097] Another calcination method was also investigated, this being a tray calcination performed with gypsum HP1 as referred to in Example 1. In the tray calcination, 1 kg of gypsum powder was spread in a thin bed on a 17 inch X 11 inch baking tray and placed in an oven at 140°C for 6 hours. Treated samples were produced by immediately adding the hot untreated tray calcined material to the treatment chamber and treating for the reported time periods and pressures.

70

- 35 -

The overall temperature of the chamber prior to addition of the plaster was approximately the calcination temperature to make sure that the plaster was not cooled by the pressure chamber. The steam was provided by a boiler operating at about 150°C. The pressure inside the chamber was monitored and steam was added until the target pressure was achieved, being topped up as needed to maintain the pressure. This pressure was maintained for various time periods to determine the impact of treatment time for trials at 36 psi_g steam pressure, these pressures establishing the minimum steam temperatures within the chamber assuming saturated steam conditions. Since the plaster was above this temperature the steam superheated to the plaster temperature.

[00098] It was noticed that when there was significant soluble anhydrite present then the plaster temperature would rise as a consequence of the exothermic conversion from soluble anhydrite to hemihydrate. If the chamber was closed while this temperature increase was taking place the chamber and plaster temperature would rise somewhat, but only as expected from this chemical conversion.

[00099] Similarly, a batch calcination was performed in the laboratory scale kettle apparatus by adding high purity HP1 gypsum to the preheated kettle over 50 minutes while maintaining a temperature of 120°C. Calcination was allowed to continue over a further period of 1 hour 10 minutes. After 2 hours total, the temperature in the kettle characteristically began to rise quickly, indicating the end of the calcination cycle. Subsequently, the kettle was discharged at 155°C. Approximately 9 kg of plaster was produced in the batch. Again, untreated batch calcined material was added to the treatment chamber, still hot from the calcination process and treated as described. The overall temperature of the chamber prior to addition of the plaster was approximately 155°C to make sure that the plaster was not cooled by the pressure chamber. The steam was provided by a boiler operating at about 150°C. The pressure inside the chamber was monitored and steam was added until the target pressure was achieved, being topped up as needed to maintain the pressure. This pressure was

maintained for 5 minutes at 53 psi_g steam pressure, these pressures establishing the minimum steam temperatures within the chamber assuming saturated steam conditions. Since the plaster heated to 150°C was above this steam temperature the steam superheated to the plaster temperature.

The Effect of Calcination Process on Treatment Results

Calcination process	Pressure (psig)	Time (min)	MB (%)	Free water %	All %	HH %	DH %	Other %	Tested Water Demand (mL/100g)	Spread (inches)
USG No 1 moulding plaster	untreated		4.43						75	11.5
USG No 1 moulding plaster	40	10	4.09						75	13.5
Tray calcined	untreated		1.10	0.00	75.27	13.92	2.54	8.27	86	7.6
Tray calcined	36	3	3.03	0.00	39.00	50.47	2.07	8.46	86	9.8
Batch kettle	untreated		5.26						93.5	7.5
Batch kettle	53	5	5.75						93.5	9

[000100] This process is expected to work advantageously with plaster produced by the other commonly used calcination processes to make beta hemihydrate plasters.

Example 5 Different Plaster Analysis

[000101] Different calcination processes produce different amounts of soluble anhydrite and it is well known that soluble anhydrite is converted back to hemihydrate by the absorption of water vapour from the air at room temperature.

[000102] In this example three desulfogypsum (LDSG) calcinations were performed at three different calcination temperatures (160°C, 180°C, and 190°C) in order to increase the level of soluble anhydrite that would be found in the untreated plaster. These three plasters were treated by this novel process to

determine the overall impact on the water demand. The overall temperature of the chamber prior to addition of the plaster was approximately the calcination temperature to make sure that the plaster was not cooled by the pressure chamber. The steam was provided by a boiler operating at about 150°C. The pressure inside the chamber was monitored and steam was added until the target pressure was achieved, being topped up as needed to maintain the pressure. This pressure was maintained for various time periods to determine the impact of treatment time for trials at about 40, 58 and 65 psi_g steam pressure, these pressures establishing the minimum steam temperatures within the chamber assuming saturated steam conditions. Since the plaster was above this temperature the steam superheated to the plaster temperature.

[000103] The calcinations were repeated using natural gypsum HP1. In this example two calcinations were performed at two different calcination temperatures (155°C, and 170°C) in order to increase the level of soluble anhydrite that would be found in the untreated plaster. These two plasters were treated by this novel process to determine the overall impact on the water demand. The overall temperature of the chamber prior to addition of the plaster was approximately the calcination temperature to make sure that the plaster was not cooled by the pressure chamber. The steam was provided by a boiler operating at about 150°C. The pressure inside the chamber was monitored and steam was added until the target pressure was achieved, being topped up as needed to maintain the pressure. This pressure was maintained for various time periods to determine the impact of treatment time for trials at 58 psi_g steam pressure, these pressures establishing the minimum steam temperatures within the chamber assuming saturated steam conditions. Since the plaster was above this temperature the steam superheated to the plaster temperature.

[000104] The results of these studies are shown below.

Calcination Temperature (degrees C)	Pressure (psig)	Time (min)	Free water %	All %	HH %	DH %	Other %	WD (ml/100g)
LDSG 160	untreated		0.85	0.00				91
LDSG 160	40	2						54
LDSG 180	untreated	0	0.08	0.00				85
LDSG 180	40	1	0.06	0.00				65
LDSG 180	40	2						66.5
LDSG 180	65	1						59
LDSG 180	65	5						55.5
LDSG 190	untreated	0	0.00	4.14				75
LDSG 190	40	1	0.13	0.23				65
LDSG 190	65	1						60
LDSG 190	65	5						55.5
HP1 155	untreated		0.00	1.89	85.47	3.87	8.77	80
HP1 155	58	5	0.00	0.35	87.58	3.33	8.74	62
HP1 170	untreated		0.00	8.84	76.56	4.05	10.55	76
HP1 170	58	5	0.38	0.00	85.50	3.32	11.19	59

Example 6 Response to Accelerator and Setting Properties

[000105] One property that is important in the use of beta hemihydrate is to be able to set the slurry quickly. Acceleration of the set time is most commonly done by adding finely ground gypsum to act as seed crystals for the dissolving hemihydrate. Chemical accelerators such as potassium sulfate are also used but often result in other problems in application as a result of their high solubility and ability to migrate to the surface during drying.

[000106] Two examples of calcined gypsums were produced in the laboratory continuous kettle apparatus described above using LDSG and HP1. The LDSG was calcined at 175°C and the HP1 was calcined at 155°C. The overall temperature of the chamber prior to addition of the plaster was approximately the calcination temperature to make sure that the plaster was not cooled by the pressure chamber. The steam was provided by a boiler operating at about 150°C. The pressure inside the chamber was monitored and steam was added until the target pressure was achieved, being topped up as needed to maintain the pressure. This pressure was maintained for various time periods to determine the impact of treatment time for trials at about 40-45 psi_g and 60 psi_g

steam pressure, these pressures establishing the minimum steam temperatures within the chamber assuming saturated steam conditions. Since the plaster was above this temperature the steam superheated to the plaster temperature.

[000107] Plasters were sampled without treatment as well as at various levels of treatment. The setting times were measured at different levels of ground gypsum accelerator addition to determine how effective the ground gypsum was at accelerating the set time. The reported set time measurement was made at the time required to achieve 98% of the temperature rise in the hydration curve as the slurry sets. All measurements were made at the indicated mix water demands.

[000108] The results below show that the set time for treated samples may be slowed a marginal amount as compared to equivalent untreated samples with added 0.3% of naphthalene sulfonate dispersing agent (by weight of plaster) but that this can be easily accommodated with addition of a fraction more ground gypsum accelerator. Previous examples have shown that the treatment process reduces the residual gypsum content and so it is not surprising that some addition of gypsum may be necessary to achieve an equivalent set time.

Sample	Accelerator Usage (g per 400g mix)	Plaster Water Demand (ml/100g)	Mix Water Demand (ml/100g)	98% set time (sec)	% hydration at maximum rate of rise
HP1 – untreated + 0.3 wt% NS	0.0	81	73	1693	68.3
HP1 – untreated + 0.3 wt% NS	1.4	81	73	786	67.4
HP1 – untreated + 0.3 wt% NS	3.0	81	73	664	65.4
HP1 – untreated + 0.3 wt% NS	4.5	81	73	592	71.2
HP1 – treated 140 sec 45psig	0.0	73	73	1827	71.3
HP1 – treated 140 sec 45psig	1.4	73	73	772	66.0
HP1 – treated 140 sec 45psig	3.0	73	73	726	68.5
HP1 – treated 140 sec 45psig	4.5	73	73	666	64.2
HP1 – treated 180 sec 40 psig	0.0	58	58	1814	59.4
HP1 – treated 180 sec 40 psig	4.5	58	58	959	54.1

FS.

[000109] A comparison was also made with a typical alpha hemihydrate, Hydrocal from USG, Chicago USA. As can be seen by the results in the following table, a set time of less than 1000 seconds was not achieved using alpha hemihydrate even with significant addition of accelerator. The set time was reduced to 1664 seconds by doubling the accelerator, but adding even more accelerator did not shorten the set time further.

[000110] It is known that grinding the alpha hemihydrate to a finer particle size will help reduce the set time but as can be seen from the results below, even with the ball milling of the Hydrocal for three hours the set time was only reduced to 1400 seconds.

Sample	Accelerator Usage (g per 400g mix)	Ball Milling Time (hr)	Plaster Water Demand (ml/100g)	Mix Water Demand (ml/100g)	98% set time (sec)	% hydration at max rate of rise
HP1 – treated 140 sec 45psig	3.0	0	73	73	726	68.5
USG Hydrocal	0.0	0	40	66	2835	75.6
USG Hydrocal	0.9	0	40	66	1920	36.7
USG Hydrocal	2.0	0	40	66	1664	37.7
USG Hydrocal	3.0	0	40	66	1670	30.5
USG Hydrocal	0.7	0	40	66	1962	58.8
USG Hydrocal	0.7	1	40	66	1592	31.5
USG Hydrocal	0.7	2	40	66	1403	47.3
USG Hydrocal	0.7	3	40	66	1416	37.1

[000111] To further demonstrate the advantage of the novel treatment process, a comparison was made of the setting properties of a blend of alpha and beta hemihydrate at the same purity and water demand of a treated plaster. This comparison was performed at different ratios of blend with both LDSG and HP1 to achieve an effective mix water demand that would be equivalent to treated samples.

[000112] In one example, 325 g of untreated HP1 beta plaster (water demand 81 ml per 100 g) was blended with 75 g of USG Hydrocal (water demand 40 ml per 100 g), resulting in an 81% beta, 19% alpha blend that

76

measured a water demand of 73 ml per 100 g. Comparing these results with an equivalent 73 ml per 100 g treated sample (140 sec 45 psi_g) shows that the blend tends to set slower and that the percent hydration at the maximum rate of rise is also slower. Note that for the calcined HP1 samples, the ratio of the treated plaster 98% hydration time to the untreated 98% hydration time was no more than 112.5%, whereas the alpha /beta blends of equivalent water demand and accelerator usage show the 98% hydration times of the blend to be as much as 120.6% of the untreated sample.

[000113] In another example, 160 g of untreated LDSG beta plaster (water demand 88 ml per 100 g) was blended with 228 g of Denscal Gypsum B5 alpha plaster (water demand 40 ml per 100 g) from Georgia-Pacific, Atlanta, GA, USA and 12 g of "Grow Lime" calcium carbonate from All Treat Farms Ltd., Arthur, Ontario, Canada, resulting in an 40% beta, 60% alpha blend that measured a water demand of 57 ml per 100 g. The calcium carbonate was added to achieve an equivalent overall mix gypsum purity to ensure that the treated and blend mixtures would have an equivalent temperature rise. For the treated LDSG plaster only 1 g of accelerator was needed to achieve the equivalent 98% hydration time of approximately 1200 seconds as the alpha beta blend with 4 g of accelerator. To achieve the required final set time the alpha/beta blend must start the setting process earlier since it has a much slower set near the end of hydration. The rate of hydration during the setting process can be measured by taking the slope of the temperature rise hydration curve. The % hydration at maximum slope was 63.8 % for the treated plaster whereas it was only at 49.6 % for the alpha/beta blend.

Sample	Accelerator Usage (g per 400g mix)	Plaster Water Demand (ml/100g)	Mix Water Demand (ml/100g)	98% set time (sec)	% hydration at max rate of rise	(98% set time of example / 98% set time of equivalent untreated sample)*100
HP1 – treated 140 sec 45psig	0.0	73	73	1827	71.3	107.9
HP1 – treated 140 sec 45psig	1.4	73	73	772	66.0	98.2
HP1 – treated 140 sec 45psig	3.0	73	73	726	68.5	109.3
HP1 – treated 140 sec 45psig	4.5	73	73	666	64.2	112.5

99

HP1 blend (325g untreated/75g Hydrocal)	0.0	81/40	73	1965	65.1	116.1
HP1 blend (325g untreated/75g Hydrocal)	1.4	81/40	73	912	64.1	116.0
HP1 blend (325g untreated/75g Hydrocal)	3.0	81/40	73	777	65.6	117.0
HP1 blend (325g untreated/75g Hydrocal)	4.5	81/40	73	714	55.5	120.6
LDSG – treated 180 sec 60 psig	1	57	57	1262	63.8	
LSDG blend (160g untreated/228g B5 alpha/12g CaCO3))	0	88/40	57	2280	58.1	
LSDG blend (160g untreated/228g B5 alpha/12g CaCO3))	4	88/40	57	1154	49.6	

Example 7 Compressive Strength Properties

[000114] It is known that spraying the hemihydrate with water can reduce the water demand of a plaster, although this does result in the production of gypsum in the hemihydrate. It is also known that if the hemihydrate is heated hot enough during calcination then some of the gypsum is converted to insoluble anhydrite which also reduces the water demand of the plaster. While the reduction in water demand is advantageous, it is recognized that the gypsum and anhydrite produced by these processes cannot contribute to the overall strength of the set plaster to the same extent as the hemihydrate that remains. Previous patents related to post calcination plaster treatments have discussed this problem and offered ways to reduce the deleterious impact of these treatments on strength developed. The most common way to reduce water demand is to use dispersing agents, such as condensed naphthalene sulfonates, to make the mix more fluid. It is known that these materials have minimal effect on the strength of the dried set gypsum.

[000115] In order to test the effect to this treatment on the compressive strength, measurements were performed on 2 inch cubes made from untreated TA plaster (water demand 80 ml per 100 g) made with the water plaster ratio adjusted using a commercially available naphthalene sulfonate dispersing agent, DiloFlo GS20; a 40% solids solution from GEO Specialty Chemicals Inc., Lafayette, IN, USA; compared with similar TA 3 minute 60 psig treated plaster of original water demand 66 ml per 100 g as per this invention. The mix water demand used for both cubes sets was 68 ml per 100 g, with the dry cube weights and compressive strengths shown in the table below.

[000116] The treatment process was undertaken for freshly calcined plaster produced from the natural gypsum TA calcined in the laboratory continuous kettle at a calcination temperature of 165°C, once again this representing the plaster temperature. The overall temperature of the chamber prior to addition of the plaster was approximately the calcination temperature to make sure that the plaster was not cooled by the pressure chamber. The steam was provided by a boiler operating at about 150°C. The pressure inside the chamber was monitored and steam was added until the target pressure was achieved, being topped up as needed to maintain the pressure. This pressure was maintained for various time periods to determine the impact of treatment time for trials at 60 psig steam pressure, these pressures establishing the minimum steam temperatures within the chamber assuming saturated steam conditions. Since the plaster made at 165°C was above this temperature the steam superheated to the plaster temperature.

[000117] Another example used plaster made from the high purity gypsum HP1. The treatment process was undertaken for freshly calcined plaster produced from the natural gypsum HP1 calcined in the laboratory continuous kettle at a calcination temperature of 155°C, once again this representing the plaster temperature. The overall temperature of the chamber prior to addition of the plaster was approximately the calcination temperature to make sure that the plaster was not cooled by the pressure chamber. The steam was provided by a

boiler operating at about 150°C. The pressure inside the chamber was monitored and steam was added until the target pressure was achieved, being topped up as needed to maintain the pressure. This pressure was maintained for various time periods to determine the impact of treatment time for trials at 60 psi_g steam pressure, these pressures establishing the minimum steam temperatures within the chamber assuming saturated steam conditions. Since the plaster made at 155°C was above this temperature the steam superheated to the plaster temperature.

[000118] This HP1 plaster had untreated water demand of 83 ml per 100 g but was again used in a cube mix with the water plaster ratio adjusted using the commercially available naphthalene sulfonate dispersing agent, Disal GPS; a solid powder from Handy Chemicals Ltd., Candiac, Quebec, Canada. The sample for comparison labeled HP1 treated was a blend of 38% untreated sample of 83 water demand and 62% of a 3 minute 60 psi_g treated sample of water demand 63 ml per 100 g. The water demand of both cubes was similarly 68 ml per 100 g.

[000119] In both comparisons, the amount of accelerator was slightly modified in the treated case to include more accelerator to normalize the effect of set time on strength.

Sample	Accelerator Weight % of plaster	Dispersant Weight % of plaster	dry weight (g)			compressive strength (psi)		
			A	B	C	A	B	C
TA1 - untreated	0.32%	0.40%	144.5	145.6	145.3	2610	2905	2930
TA1 - 3 minute 60 psig treated	0.44%	0	148.1	149.1	149	2970	2897	3015
HP1 - untreated	0.17%	0.38%	143.8	144.8		2568	2650	
HP1- 62% 3 minute 60 psig treated	0.22%	0	143.1	142.3		2433	2310	

/ 38% untreated blend								
-----------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--

As can be seen from these results there is no effect on the strength of the cubes through the use of this treatment process.

Example 8 Plant Trials with Pilot Equipment

[000120] A plant trial was performed using a full scale 15 foot diameter continuous production kettle to generate the untreated plaster.

[000121] A representative stream of the plaster output from the kettle was diverted from the normal production process using an insulated 6 inch diameter 30 RPM rotating screw conveying system, to feed a trial-scale 20 kg capacity treatment chamber. The measured temperature of the plaster before entering the treatment chamber was 139°C – 144°C indicating that minimal cooling had taken place. The trial-scale treatment chamber was designed similarly to the described laboratory-scale apparatus, with 2 half-hemisphere, inflatable seal, ball valves, top and bottom of a cylindrical chamber with the input untreated plaster sample entering the chamber from the top while the top valve is open and the bottom valve is closed. During a treatment cycle, both valves were closed and steam was added to the chamber from an industrial boiler that had a maximum steam pressure of 65 psi_g for a measured treatment residence time. In this system, a pressure regulator was added to between the boiler and the steam supply input to the treatment chamber to accurately control the steam pressure being applied. The chamber was also equipped with a fill level indicator to be used to indicate a full load amount of plaster in the chamber in order to maintain a reproducible volume of plaster from one treatment to the next. Results from the trial are included below.

[000122] The gypsum raw material used was equivalent to the natural gypsum described as HP1 in Example 1. The kettle calcination temperature was 147°C, operating at a typical continuous plaster production rate of 30 tonne per

hour. The plaster was used fresh at a temperature very close to the above calcination temperature. The overall temperature of the chamber prior to addition of the plaster was approximately the calcination temperature to make sure that the plaster was not cooled by the pressure chamber. The steam was provided by a 40 HP boiler operating at about 160°C with a pressure regulator to give the desired steam pressure. The pressure inside the chamber was monitored and steam was added as available from the boiler through the regulator. This pressure was maintained for various time periods to determine the impact of treatment time for trials at 28 psig, about 40 psig and about 60 psig steam pressure, these pressures establishing the minimum steam temperatures within the chamber assuming saturated steam conditions. Since the plaster was made at 147°C then the treatment done at 28 psig and 40 psig resulted in a plaster temperature above the steam temperature and the steam would superheat to the plaster temperature. However, the treatment done at about 60 psig would result in the plaster being heated by the steam to about 153°C with some condensation taking place into the plaster.

Gypsum at Calcination Temp (deg C)	Pressure (psig)	Time (sec)	MB (%)	Free water %	All %	HH %	DH %	Other %	WD (ml/100g)
147	Untreated	0	5.91	0.00	6.05	83.47	3.65	6.83	77
147	28	30	5.92	0.00	3.34	86.17	3.57	6.92	77
147	28	60	5.79	0.00	3.89	85.93	2.08	8.10	76
147	28	120	5.83	0.00	3.54	85.53	3.90	7.04	74
147	28	180	5.96	0.00	2.64	88.17	3.37	5.82	68
147	28	300	5.87	0.00	1.34	88.53	2.99	7.14	65
147	40	180	5.88	0.00	3.12	86.90	2.87	7.12	66

147	40	300	5.89	0.00	3.37	88.40	2.38	5.85	61
147	Untreated	0	5.85	0.00	3.30	85.80	3.32	7.58	78
147	42	120	5.88	0.00	3.62	84.59	3.36	8.42	67
147	42	300	5.72	0.00	3.56	84.89	3.97	7.58	60
147	60	30	5.72	0.00	3.52	84.09	3.88	8.51	67
147	60	60	5.69	0.00	4.00	85.07	3.20	7.73	65
147	62	120	5.81	0.00	2.76	86.45	3.35	7.44	59
147	63	180	5.68	0.00	3.83	85.41	2.92	7.84	58
147	63	300	5.89	0.00	3.14	85.72	2.99	8.15	57
147	62	600	5.89	0.00	0.68	88.33	3.16	7.83	55
147	40	90	5.76	0.00	3.62	85.61	2.38	8.39	69

[000123] Similar to the lab results of Example 1 and 3, with increasing degrees of the applied treatment process (either pressure or treatment time), the water demand of the initial untreated plaster was reduced. The trend of reduced soluble anhydrite and reduced residual gypsum content was observed in most cases.

We claim:

1. A process for treating beta calcium sulfate hemihydrate comprising:
 - a. exposing beta calcium sulfate hemihydrate to steam at a pressure above atmospheric pressure.
2. The process of claim 1, wherein step a) comprises:
 - i. providing the beta calcium sulfate hemihydrate to a pressure chamber; and
 - ii. providing steam to the pressure chamber to reach the pressure.
3. The process of claim 2, further comprising:
 - iii. maintaining the pressure in the pressure chamber above atmospheric for a residence time of at least 5 seconds.
4. The process of claim 3, wherein the beta calcium sulfate hemihydrate is provided to the pressure chamber at an initial plaster temperature, and the steam is provided to the pressure chamber at an initial steam temperature, and the method further comprises:
 - iv. selecting the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time such that during the process, less than 2% of the beta calcium sulfate hemihydrate is converted to calcium sulfate anhydrite and the water demand of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced by at least 3%.
5. The process of claim 4, further comprising:
 - v. releasing the pressure and cooling the beta calcium sulfate hemihydrate to a temperature below 60°C;

wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further selected such that during step v), less than 2% of the beta calcium sulfate hemihydrate is converted to calcium sulfate dihydrate.

6. The process of claim 4, wherein the initial plaster temperature is between 60°C and 200°C, the initial steam temperature is between 100°C and 200°C, the pressure is between 0.1 psi_g and 210 psi_g, and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds.
7. The process of claim 4, wherein the initial plaster temperature is between 120°C and 190°C, the initial steam temperature is between 115°C and 195°C, the pressure is between 10 psi_g and 200 psi_g, and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds.
8. The process of claim 4, wherein the pressure chamber is heated to a chamber temperature, and the steam is heated in the pressure chamber to a final temperature higher than the initial temperature, and the method further comprises selecting the chamber temperature such that during the process, less than 2% of the beta calcium sulfate hemihydrate is converted to calcium sulfate anhydrite, and the water demand of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced by at least 3%.
9. The process of claim 8, wherein the chamber temperature is between 115 °C and 200 °C, the initial plaster temperature is between 60 °C and 200 °C, the initial steam temperature is between 100°C and 115°C, the final steam temperature is between 115 °C and 200 °C, the pressure is between 0.1 psi_g and 210 psi_g, and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds.
10. The process of claim 2, wherein the steam has a dew point temperature at the pressure, and the steam is provided to the pressure chamber at an initial steam temperature within +/- 5°C of the dew point temperature.

11. The process of claim 2, wherein the steam has a dew point temperature at the pressure, and the steam is provided to the pressure chamber at an initial temperature less than the dew point temperature, and is heated in the pressure chamber to a final steam temperature within $\pm 5^{\circ}\text{C}$ of the dew point temperature.
12. The process of claim 2, wherein the steam is provided at an initial steam temperature of between 100°C and 200°C .
13. The process of claim 2, wherein the steam has a dew point temperature at the pressure, and the beta calcium sulfate hemihydrate is provided to the pressure chamber at a plaster temperature within $\pm 5^{\circ}\text{C}$ of the dew point temperature.
14. The process of claim 1, wherein the pressure is between 0.1 psi_g and 210 psi_g.
15. The process of claim 1, wherein the pressure is between 10 psi_g and 200 psi_g.
16. The process of claim 3, wherein residence time is between 5 seconds and 900 seconds.
17. The process of claim 3, wherein the residence time is between 5 seconds and 600 seconds.
18. The process of claim 4, wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further selected such that a residual gypsum content of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced during the process.
19. The process of claim 4, wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further selected such that the soluble anhydrite content of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced during the process.

20. The process of claim 3, wherein during step iii) additional steam is provided to the pressure chamber.
21. The process of claim 3, wherein during steps i) to iii) the pressure chamber is heated.
22. The process of claim 4, further comprising selecting the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time such that during the process, the set time of the beta calcium sulfate hemihydrate is increased by no more than 15%.
23. A process for utilizing the product of the process of claim 1, comprising mixing the calcium sulfate hemihydrate with water to form a pourable slurry.
24. The process of claim 23, wherein 10 parts of the calcium sulfate hemihydrate are mixed with less than 7.5 parts water by weight to form the pourable slurry
25. A product when made by the process of claim 1.
26. A gypsum board product when made by the process of claim 1.
27. A plaster when made by the process of claim 1.
28. A process for treating beta calcium sulfate hemihydrate comprising:
 - a. providing a quantity of beta calcium sulfate to a pressure chamber at an initial plaster temperature; and
 - b. providing steam at an initial steam temperature to the pressure chamber to reach a pressure above atmospheric pressure in the pressure chamber;wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, and pressure are selected such that during steps a) and b) less than 2% of the beta calcium sulfate hemihydrate is converted to

calcium sulfate anhydrite, and the water demand of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced by at least 3%.

29. The process of claim 28, further comprising:

c. maintaining the pressure in the pressure chamber above atmospheric for a residence time.

30. The process of claim 29, further comprising:

d. releasing the pressure and cooling the beta calcium sulfate hemihydrate to below 60°C;

wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, and pressure are further selected such that, during step d), less than 2% of the beta calcium sulfate is converted to calcium sulfate dihydrate.

31. The process of claim 29, wherein the initial plaster temperature is between 60°C and 200 °C, the initial steam temperature is between 100 °C and 200 °C, the pressure is between 0.1 psi_g and 210psi_g, and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds.

32. The process of claim 29, wherein the pressure chamber is heated, and the steam is heated in the pressure chamber to a final steam temperature higher than the initial steam temperature.

33. The process of claim 32, wherein the initial plaster temperature is between 100 °C and 200 °C, the initial steam temperature is between 100 °C and 115 °C, the final steam temperature is between 115 °C and 200 °C, the pressure is between 0.1 psi_g and 210psi_g, and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds.

34. The process of claim 29, wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further selected such that a

residual gypsum content of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced during the process.

35. The process of claim 29, wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further selected such that a soluble anhydrite content of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced during the process.

36. A product when made by the process of claim 28.

37. A gypsum board product when made by the process of claim 28.

38. A plaster when made by the process of claim 28.

39. A process for treating beta calcium sulfate hemihydrate comprising:

- a. providing a quantity of beta calcium sulfate to a pressure chamber at a temperature of between 120 °C and 190 °C;
- b. providing steam at a temperature of between 115 °C and 195 °C to the pressure chamber to reach a pressure of between 10 psi_g and 200 psi_g in the pressure chamber; and
- c. maintaining the pressure in the pressure chamber at between 10 psi_g and 200 psi_g for between 5 and 900 seconds.

40. A product when made by the process of claim 39.

41. A gypsum board product when made by the process of claim 39.

42. A plaster when made by the process of claim 39.

AMENDED CLAIMS

WO 2008/074137

received by the International Bureau on PCT/CA2007/002300
09 June 2008 (09.06.2008)

54

We claim:

1. A process for treating beta calcium sulfate hemihydrate comprising:
 - a. exposing beta calcium sulfate hemihydrate to steam at a pressure above atmospheric pressure.
2. The process of claim 1, wherein step a) comprises:
 - i. providing the beta calcium sulfate hemihydrate to a pressure chamber; and
 - ii. providing steam to the pressure chamber to reach the pressure.
3. The process of claim 2, further comprising:
 - iii. maintaining the pressure in the pressure chamber above atmospheric for a residence time of at least 5 seconds.
4. The process of claim 3, wherein the beta calcium sulfate hemihydrate is provided to the pressure chamber at an initial plaster temperature, and the steam is provided to the pressure chamber at an initial steam temperature, and the method further comprises:
 - iv. selecting the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time such that during the process, less than 2% of the beta calcium sulfate hemihydrate is converted to calcium sulfate anhydrite and the water demand of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced by at least 3%.
5. The process of claim 4, further comprising:
 - v. releasing the pressure and cooling the beta calcium sulfate hemihydrate to a temperature below 60°C;wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further

selected such that during step v), less than 2% of the beta calcium sulfate hemihydrate is converted to calcium sulfate dihydrate,

6. The process of claim 4, wherein the initial plaster temperature is between 60°C and 200°C, the initial steam temperature is between 100°C and 200°C, the pressure is between 0.1 psi_g and 210 psi_g, and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds.
7. The process of claim 4, wherein the initial plaster temperature is between 120°C and 190°C, the initial steam temperature is between 115°C and 195°C, the pressure is between 10 psi_g and 200 psi_g, and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds.
8. The process of claim 4, wherein the pressure chamber is heated to a chamber temperature, and the steam is heated in the pressure chamber to a final temperature higher than the initial temperature, and the method further comprises selecting the chamber temperature such that during the process, less than 2% of the beta calcium sulfate hemihydrate is converted to calcium sulfate anhydrite, and the water demand of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced by at least 3%.
9. The process of claim 8, wherein the chamber temperature is between 115 °C and 200 °C, the initial plaster temperature is between 60 °C and 200 °C, the initial steam temperature is between 100°C and 115°C, the final steam temperature is between 115 °C and 200 °C, the pressure is between 0.1 psi_g and 210 psi_g, and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds
10. The process of claim 2, wherein the steam has a dew point temperature at the pressure, and the steam is provided to the pressure chamber at an initial steam temperature within +/- 5°C of the dew point temperature.
11. The process of claim 2, wherein the steam has a dew point temperature at the pressure, and the steam is provided to the pressure chamber at an initial temperature less than the dew point temperature, and is heated in

- the pressure chamber to a final steam temperature within $\pm 5^{\circ}\text{C}$ of the dew point temperature.
12. The process of claim 2, wherein the steam is provided at an initial steam temperature of between 100°C and 200°C .
 13. The process of claim 2, wherein the steam has a dew point temperature at the pressure, and the beta calcium sulfate hemihydrate is provided to the pressure chamber at a plaster temperature within $\pm 5^{\circ}\text{C}$ of the dew point temperature.
 14. The process of claim 1, wherein the pressure is between 0.1 psig and 210 psig.
 15. The process of claim 1, wherein the pressure is between 10 psig and 200 psig.
 16. The process of claim 3, wherein residence time is between 5 seconds and 900 seconds.
 17. The process of claim 3, wherein the residence time is between 5 seconds and 600 seconds.
 18. The process of claim 4, wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further selected such that a residual gypsum content of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced during the process.
 19. The process of claim 4, wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further selected such that the soluble anhydrite content of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced during the process.
 20. The process of claim 3, wherein during step iii) additional steam is provided to the pressure chamber.
 21. The process of claim 3, wherein during steps i) to iii) the pressure chamber is heated.

22. The process of claim 4, further comprising selecting the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time such that during the process, the set time of the beta calcium sulfate hemihydrate is increased by no more than 15%.
23. A process for utilizing the product of the process of claim 1, comprising mixing the calcium sulfate hemihydrate with water to form a pourable slurry.
24. The process of claim 23, wherein 10 parts of the calcium sulfate hemihydrate are mixed with less than 7.5 parts water by weight to form the pourable slurry.
25. A calcium sulfate hemihydrate when made by the process of claim 1.
26. A gypsum board product when made by the process of claim 1.
27. An aqueous slurry comprising calcium sulfate hemihydrate when made by the process of claim 1.
28. A process for treating beta calcium sulfate hemihydrate comprising:
- a. providing a quantity of beta calcium sulfate to a pressure chamber at an initial plaster temperature; and
 - b. providing steam at an initial steam temperature to the pressure chamber to reach a pressure above atmospheric pressure in the pressure chamber;
- wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, and pressure are selected such that during steps a) and b) less than 2% of the beta calcium sulfate hemihydrate is converted to calcium sulfate anhydrite, and the water demand of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced by at least 3%.
29. The process of claim 28, further comprising:

- 93
- c. maintaining the pressure in the pressure chamber above atmospheric for a residence time.
30. The process of claim 29, further comprising:
- d. releasing the pressure and cooling the beta calcium sulfate hemihydrate to below 60°C
- wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, and pressure are further selected such that, during step d), less than 2% of the beta calcium sulfate is converted to calcium sulfate dihydrate.
31. The process of claim 29, wherein the initial plaster temperature is between 60°C and 200 °C, the initial steam temperature is between 100 °C and 200 °C, the pressure is between 0.1 psi_g and 210psi_g, and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds.
32. The process of claim 29, wherein the pressure chamber is heated, and the steam is heated in the pressure chamber to a final steam temperature higher than the initial steam temperature.
33. The process of claim 32, wherein the initial plaster temperature is between 100 °C and 200 °C, the initial steam temperature is between 100 °C and 115 °C, the final steam temperature is between 115 °C and 200 °C, the pressure is between 0.1 psi_g and 210psi_g, and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds
34. The process of claim 29, wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further selected such that a residual gypsum content of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced during the process.
35. The process of claim 29, wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further selected such that a soluble anhydrite content of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced during the process.

- 94
36. A calcium sulfate hemihydrate when made by the process of claim 28.
 37. A gypsum board product when made by the process of claim 28.
 38. An aqueous slurry comprising a calcium sulfate hemihydrate when made by the process of claim 28.
 39. A process for treating beta calcium sulfate hemihydrate comprising:
 - a. providing a quantity of beta calcium sulfate to a pressure chamber at a temperature of between 120 °C and 190 °C;
 - b. providing steam at a temperature of between 115 °C and 195 °C to the pressure chamber to reach a pressure of between 10 psi_g and 200 psi_g in the pressure chamber; and
 - c. maintaining the pressure in the pressure chamber at between 10 psi_g and 200 psi_g for between 5 and 900 seconds
 40. A calcium sulfate hemihydrate when made by the process of claim 39.
 41. A gypsum board product when made by the process of claim 39.
 42. An aqueous slurry comprising a calcium sulfate hemihydrate when made by the process of claim 39.
 43. A process for making a gypsum product comprising
 - a. exposing beta calcium sulfate hemihydrate to steam at a pressure above atmospheric pressure;
 - b. after exposure, mixing the exposed calcium sulfate hemihydrate with water to form a pourable slurry;
 - c. applying the pourable slurry to at least one surface;
 - d. allowing the pourable slurry to set to form a set slurry; and
 - e. drying the set slurry to form the gypsum product.

- 95
44. The process of claim 43, wherein step c) comprises at least one of pouring the slurry into a mould, placing the slurry between sheets, pouring the slurry onto a floor, and pumping and spraying the slurry.
45. The process of claim 43, wherein step b) comprises mixing 10 parts of the exposed calcium sulfate hemihydrate with less than 7.5 parts water by weight.
46. The process of claim 43, wherein the gypsum product is selected from the group consisting of fiber boards, wall boards, flooring compositions, ceiling boards, floor boards, exterior sheathing boards, gypsum blocks, ceiling tiles, high strength wall plasters, glass reinforced gypsum panels, ceramic moulds, statuary, modeling plasters, pattern making plasters, architectural mouldings, casting plasters, engineering plasters, absorbent granules, mine subsidence cements and guniting.
47. The process of claim 43, wherein step a) comprises:
- i. providing the beta calcium sulfate hemihydrate to a pressure chamber; and
 - ii. providing steam to the pressure chamber to reach the pressure.
48. The process of claim 47, further comprising:
- iii. maintaining the pressure in the pressure chamber above atmospheric for a residence time of at least 5 seconds.
49. The process of claim 48, wherein the beta calcium sulfate hemihydrate is provided to the pressure chamber at an initial plaster temperature, and the steam is provided to the pressure chamber at an initial steam temperature, and the method further comprises:
- iv. selecting the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time such that during step a), less than 2% of the beta calcium sulfate

hemihydrate is converted to calcium sulfate anhydrite and the water demand of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced by at least 3%.

50. The process of claim 49, further comprising:

v. releasing the pressure and cooling the beta calcium sulfate hemihydrate to a temperature below 60°C;

wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further selected such that during step v), less than 2% of the beta calcium sulfate hemihydrate is converted to calcium sulfate dihydrate,

51. The process of claim 49, wherein the initial plaster temperature is between 60°C and 200°C, the initial steam temperature is between 100°C and 200°C, the pressure is between 0.1 psi_g and 210 psi_g, and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds.

52. The process of claim 49, wherein the initial plaster temperature is between 120°C and 190°C, the initial steam temperature is between 115°C and 195°C, the pressure is between 10 psi_g and 200 psi_g, and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds.

53. The process of claim 49, wherein the pressure chamber is heated to a chamber temperature, and the steam is heated in the pressure chamber to a final temperature higher than the initial temperature, and the method further comprises selecting the chamber temperature such that during step a, less than 2% of the beta calcium sulfate hemihydrate is converted to calcium sulfate anhydrite, and the water demand of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced by at least 3%.

54. The process of claim 53, wherein the chamber temperature is between 115 °C and 200 °C, the initial plaster temperature is between 60 °C and 200 °C, the initial steam temperature is between 100°C and 115°C, the

- final steam temperature is between 115 °C and 200 °C, the pressure is between 0.1 psi_g and 210 psi_g, and the residence time is between 5 seconds and 900 seconds
55. The process of claim 47, wherein the steam has a dew point temperature at the pressure, and the steam is provided to the pressure chamber at an initial steam temperature within +/- 5°C of the dew point temperature.
56. The process of claim 47, wherein the steam has a dew point temperature at the pressure, and the steam is provided to the pressure chamber at an initial temperature less than the dew point temperature, and is heated in the pressure chamber to a final steam temperature within +/- 5°C of the dew point temperature.
57. The process of claim 47, wherein the steam is provided at an initial steam temperature of between 100 °C and 200 °C.
58. The process of claim 47, wherein the steam has a dew point temperature at the pressure, and the beta calcium sulfate hemihydrate is provided to the pressure chamber at a plaster temperature within +/- 5°C of the dew point temperature.
59. The process of claim 43, wherein the pressure is between 0.1 psi_g and 210 psi_g.
60. The process of claim 43, wherein the pressure is between 10 psi_g and 200 psi_g.
61. The process of claim 48, wherein residence time is between 5 seconds and 900 seconds.
62. The process of claim 48, wherein the residence time is between 5 seconds and 600 seconds.
63. The process of claim 49, wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further selected

- such that a residual gypsum content of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced during step a.
64. The process of claim 49, wherein the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time are further selected such that the soluble anhydrite content of the beta calcium sulfate hemihydrate is reduced during step a.
65. The process of claim 48, wherein during step iii) additional steam is provided to the pressure chamber.
66. The process of claim 48, wherein during steps i) to iii) the pressure chamber is heated.
67. The process of claim 49, further comprising selecting the initial plaster temperature, initial steam temperature, pressure, and residence time such that during step a, the set time of the beta calcium sulfate hemihydrate is increased by no more than 15%.
68. A process for making a gypsum product comprising
- a. exposing beta calcium sulfate hemihydrate to steam at a pressure above atmospheric pressure in accordance with the process of any of claims 1-24;
 - b. after exposure, mixing the exposed calcium sulfate hemihydrate with water to form a pourable slurry;
 - c. applying the pourable slurry to at least one surface;
 - d. allowing the pourable slurry to set to form a set slurry; and
 - e. drying the set slurry to form the gypsum product.

99

1 / 4

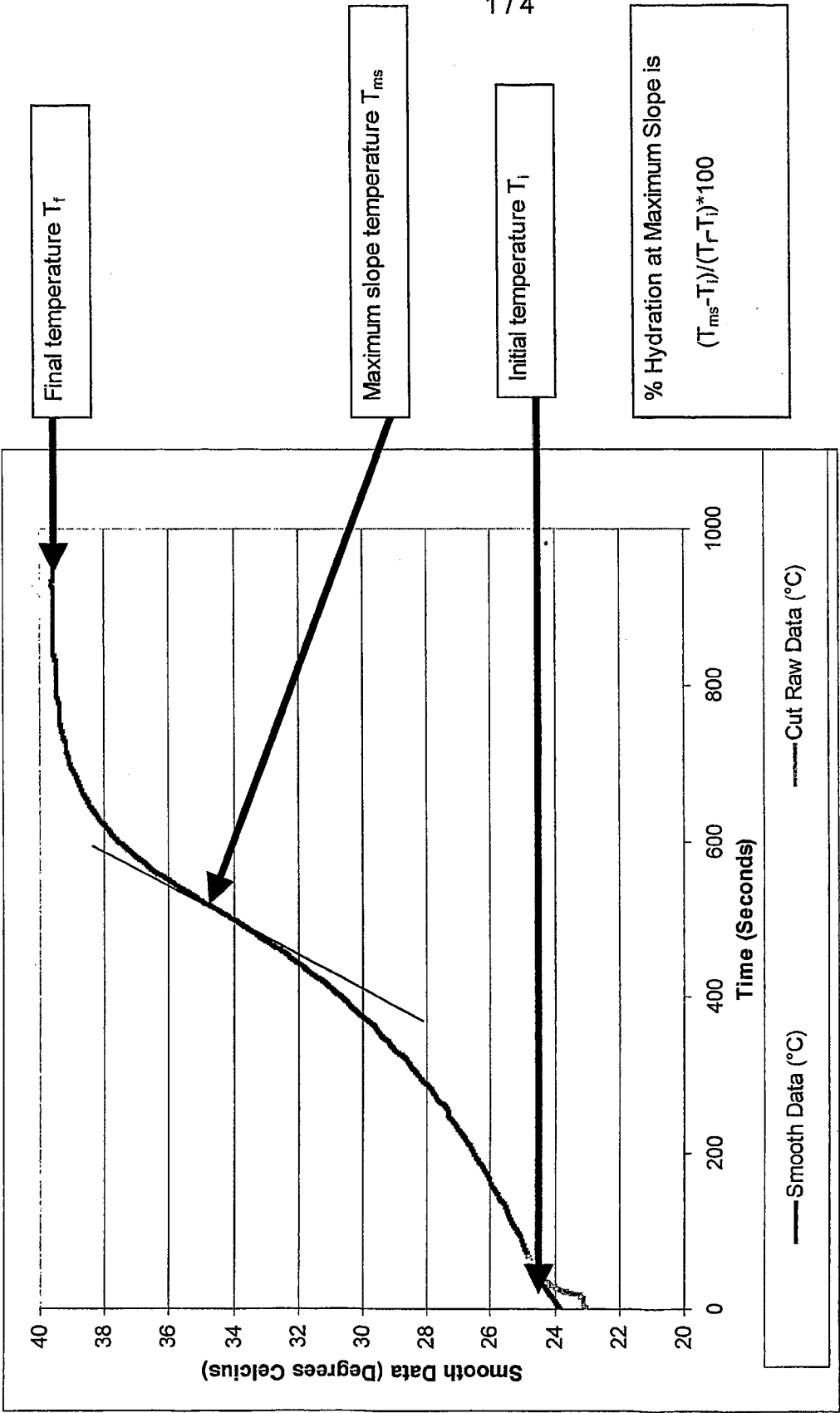


FIGURE 1

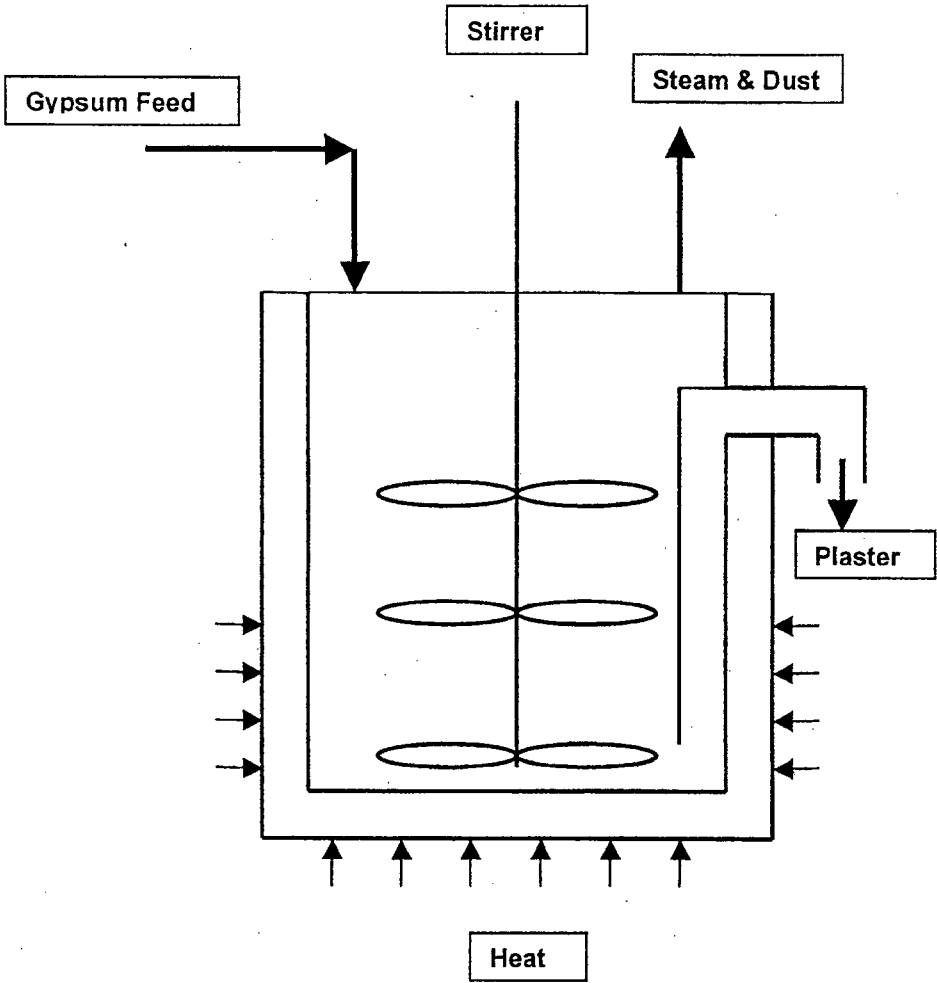


Figure 2

101

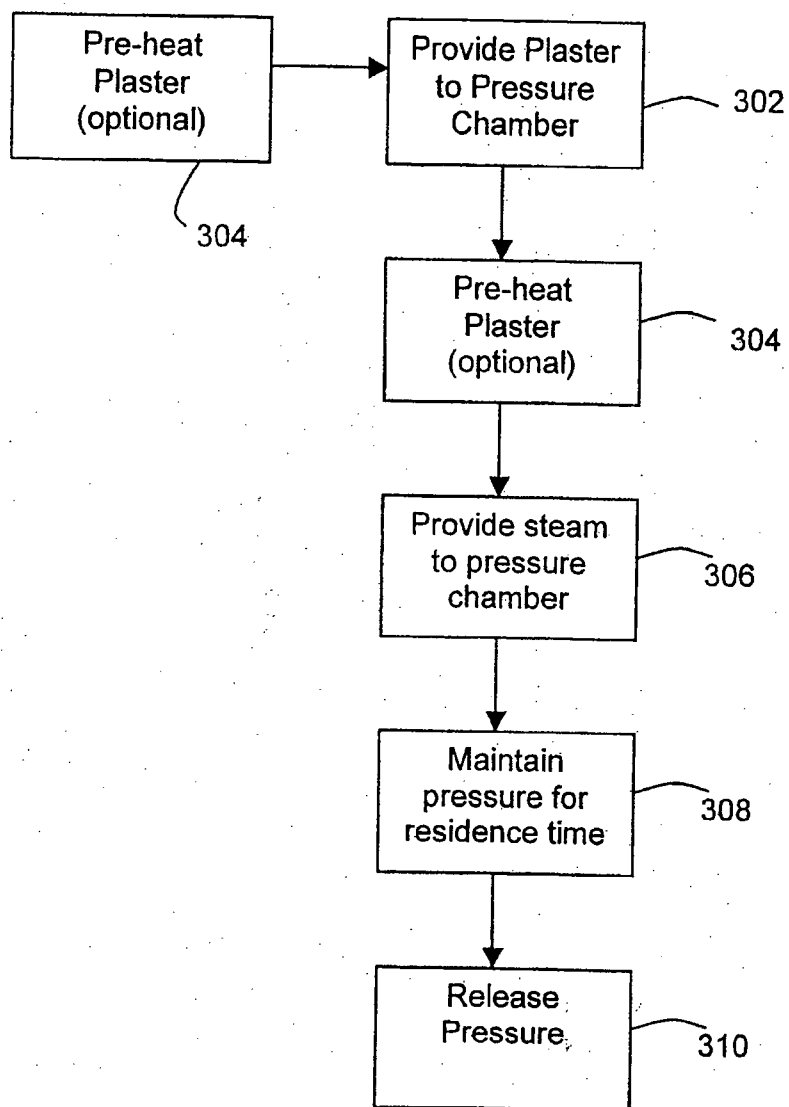


FIGURE 3

102

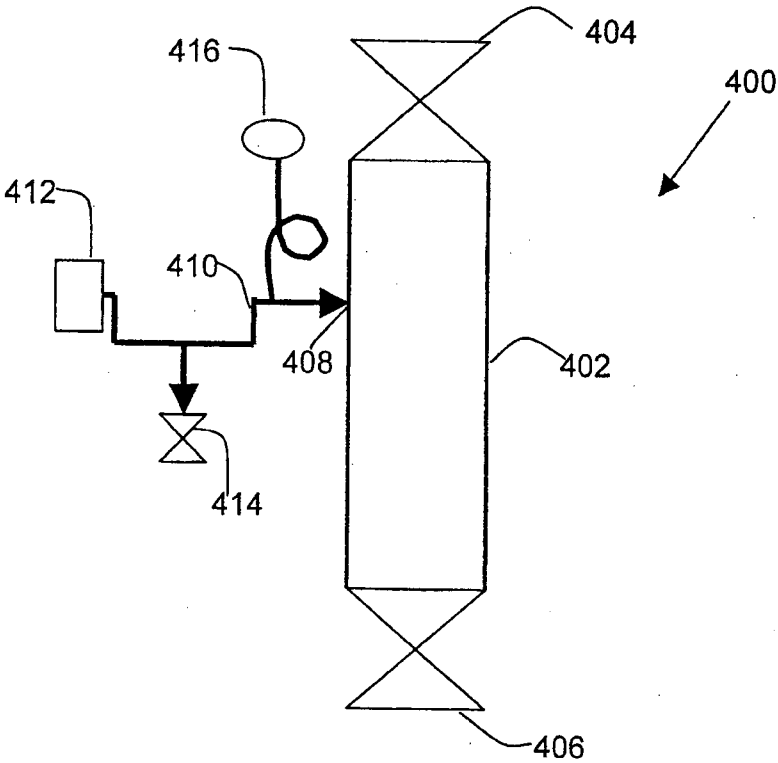


FIGURE 4

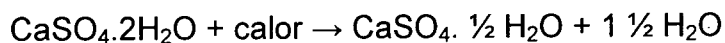
PROCESO DE TRATAMIENTO DE HEMIHDRATO DE SULFATO DE CALCIO

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La invención se relaciona con procesos para tratar hemihidrato de sulfato de calcio beta. Más específicamente, la invención se relaciona con procesos de post-calcinación que reducen la demanda de agua de hemihidrato de sulfato de calcio beta.

ANTECEDENTE DE LA INVENCION

- El yeso es el dihidrato de sulfato de calcio [DH] de la Fórmula $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Existen depósitos de yeso alrededor del mundo y se han utilizado durante siglos principalmente en la industria de la construcción para propósitos estructurales y decorativos. Más recientemente el yeso sintético ha llegado a estar disponible como un subproducto de los procesos químicos o de la depuración de dióxido de azufre de los gases de chimeneas de estaciones de energía que queman carbón. El valor comercial principal del uso del yeso resulta de su capacidad para perder tres cuartos de agua combinada en el cristal de yeso luego de calentamiento, un proceso llamado calcinación como se ilustra en la reacción mostrada adelante.



[yeso] [hemihidrato de sulfato de calcio o argamasa de Paris]

25

Luego de calentamiento adicional en temperaturas mayores el hemihidrato perderá el resto del agua y formará anhidrito soluble o anhidrito III [AIII], que tiene

una estructura cristalográfica similar al hemihidrato y se reconvierte fácilmente al hemihidrato mediante la absorción de vapor de agua de la atmósfera. La exposición de hemihidrato a alta humedad no solo convertirá cualquier anhidrito soluble para el hemihidrato, sino que también convertirá lentamente el hemihidrato a yeso y reducirá la reactividad general de la argamasa hemihidrato, un proceso comúnmente llamado maduración de una argamasa. Aún el calentamiento adicional resultará en el hemihidrato o anhidrito soluble que se convierte a la forma de anhidrito soluble, Anhidrito II [All].

10 Cuando la forma de hemihidrato [HH] se mezcla con agua para formar una suspensión a temperatura ambiente, el hemihidrato se disuelve en agua y se recrystaliza como yeso, que se solidifica en el proceso. A temperatura ambiente el hemihidrato es más soluble en agua que el yeso, originando que el hemihidrato se disuelve y el yeso se precipite. En una base pura [100% yeso puro] solo se
15 requiere 18.6 ml de agua para convertir 100g de hemihidrato a yeso.

Existen varios métodos demostrados para la deshidratación o calcinación del yeso a argamasa de Paris, y varios tipos diferentes de hemihidrato producidos mediante estos procesos diferentes. El hemihidrato de sulfato de calcio más comúnmente
20 producido es la forma "beta", en la que el yeso es finamente molido y luego se calcina en altas temperaturas bajo condiciones atmosféricas normales para dar un material de hemihidrato rápidamente solidificado. Otro tipo común es llamado "alfa" en el que el proceso de deshidratación se lleva a cabo bajo condiciones de presión mayores a la atmosférica. Una diferencia principal entre las formas alfa y
25 beta de hemihidrato es la cantidad de agua que se requiere para ser mezclada con el hemihidrato en polvo para dar una suspensión vertible (es decir la demanda de agua). Después de mezclar vigorosamente el hemihidrato con agua, una

argamasa hemihidrato beta típica se requerirá entre 75-100 ml de agua por 100 g de argamasa para dar una suspensión vertible. Un hemihidrato alfa típico, por otra parte requerirá solo 28 a 45 ml de agua para dar una suspensión vertible con 100 g de argamasa. Ha habido mucha discusión en la literatura científica con respecto a las diferencias entre alfa y beta hemihidrato, y de hecho entre hemihidrato y forma con 0.67 o 0.8 moles de agua por CaSO_4 . Para todos los propósitos prácticos sin embargo, parecería que todas estas formas tienen esencialmente las mismas estructuras de cristal. La diferencia entre el hemihidrato y las formas más hidratadas que parecen ser más moléculas de agua se encuentran en los canales abiertos paralelos al eje C cristalográfico. Aunque ellos parecen tener algunas diferencias menores entre los patrones de difracción en polvo de hemihidrato alfa y beta, el pensamiento más reciente es que el hemihidrato beta es simplemente una forma más estresada y desordenada de la estructura basanita alfa hemihidrato.

15

Sin estar limitado por la teoría, se considera que esta diferencia en la demanda de agua entre hemihidrato alfa y beta se origina por una combinación de efectos químicos y físicos que resultan del proceso de calcinación utilizados para fabricar el hemihidrato. La calcinación del hemihidrato beta resulta en una partícula de hemihidrato estresada y desordenada que se romperá en partículas más finas luego de mezcla en agua. Las superficies interiores de estas partículas finas son frecuentemente altamente cargadas resultando en una capa de ión de doble estructura que rodea estas partículas cuando se mezclan en agua. Las partículas de hemihidrato alfa, sin embargo, aún cuando se muelen finamente no se desintegran en estas partículas finas y son generalmente inferiores en energía de superficie que resulta en una pérdida de agua requerida para elaborar una mezcla vertible, aún después de exposición a fuerzas de alto corte. Las propiedades

25

reológicas de las mezclas de hemihidrato acuoso son dependientes de la química de superficie y el tamaño y la forma de partícula de las partículas de hemidrato después de mezcla en agua.

- 5 Las argamasas beta se utilizan en aplicaciones en donde se requiere un producto de solidificación rápida de peso liviano, mientras el producto alfa se utiliza cuando es más importante tener alta resistencia y/o excelente detalle en el molde de la argamasa solidificada.
- 10 Si se utiliza hemihidrato alfa o beta, se agrega más agua de lo que se requiere químicamente para hidratación al polvo para alcanzar una suspensión vertible. En muchos casos esta agua extra se puede remover por un proceso de secado que tiene mucha energía y es costoso. Como un resultado existe una ventaja para utilizar una argamasa de baja demanda de agua en estos casos para ahorrar en
- 15 costos de secado. Esto es especialmente cierto cuando se utiliza la argamasa hemihidrato beta, ya que muchas más agua se mezcla con la argamasa que se necesita para hidratar el hemihidrato con el yeso. Un cartón de yeso grueso de ½ pulgada típico (12.5 mm) hecho con argamasa beta de solidificación rápida, por ejemplo, necesita secar aproximadamente 3.6 a 4 kg de agua por cada metro
- 20 cuadrado de cartón mientras si este se puede hacer con alfa hemihidrato entonces solo aproximadamente la mitad de esta cantidad de agua necesitaría ser secada. Las argamasas alfa de baja demanda de agua, sin embargo, tienen diferentes propiedades de solidificación que las hacen inservibles para algunas aplicaciones. Estas propiedades de solidificación de un hemihidrato alfa son mucho más lentas
- 25 por ser viables comercialmente para una línea de cartón de yeso moderna.

Se han hecho esfuerzos para reducir la carga evaporadora de estos secadores al

utilizar químicos tal como agentes de dispersión [sulfonatos naftaleno [NS], sulfonatos lignina, resinas melamina, etc.] para modificar las propiedades de superficie de partículas hemihidrato en suspensión y reducen así la cantidad de agua necesaria para hacer una mezcla vertible. Estos químicos son muy costosos y limitados en su efectividad de tal manera que la demanda de agua se puede reducir prácticamente a no más de 15% en la mayoría de los casos. Estos compuestos también son llamados frecuentemente agentes de reducción de agua o superplastificantes en las industrias de yeso y cemento.

10 Existen dos métodos comerciales comunes para hacer la argamasa alfa de baja demanda de agua, un proceso "secado" en donde rocas de yeso amontonadas se calcinan a altas temperaturas y presiones mediante vapor vivo en un recipiente cerrado y un proceso de "humectación" en donde el yeso se suspende en agua y se calcina a altas temperaturas y presiones en una suspensión para dar el hemihidrato que se necesita para filtrar y secar antes de uso. Note que el material de partida para los procesos de secado y humectación es yeso, en el caso anterior en forma amontonada y el último caso como un polvo de yeso finamente dividido suspendido en agua en el autoclave.

20 Existen también varias técnicas diferentes para hacer la argamasa beta, ejemplos son una bandeja abierta simple en un horno, un horno rotatorio, un proceso hervidor comúnmente utilizado que opera en un modo continuo o de tanda, como se ejemplifica en la Figura 2, o técnicas de calcinación flash en donde se expone el yeso a gases a alta temperatura durante un periodo corto para remover el agua de cristal combinada en el yeso. Las características de argamasa resultantes de estos varios procesos pueden ser bastante diferentes la una de la otra no solo como un resultado del equipo de calcinación utilizado sino también de los

parámetros de proceso implementados durante la calcinación. En general, sin embargo todos estos procesos bajo todas las condiciones resulta en una argamasa hemihidrato de mayor demanda de agua que aquellas encontradas para los procesos hemihidrato alfa.

5

La calcinación ideal para producir las argamasas beta o alfa resultará en la conversión completa de yeso al hemihidrato. En la práctica, sin embargo, se producen otras especies: yeso no calcinado residual, anhidrito soluble, anhidrito insoluble, o quizás aún óxido de calcio.

10

Es bien conocido en la industria que si la argamasa se sobrecalcina dado que se produce algún anhidrito soluble entonces se puede reducir la demanda de agua vertible de la argamasa resultante. Esto es porque algo del yeso se ha convertido en la forma de anhidrito inerte y no está más disponible para solidificación, así como también comportarse como un tratamiento de superficie con el hemihidrato evitando que éste se desintegre luego de mezcla. Esta práctica tiene la desventaja de restringir las características de solidificación de la suspensión resultante y reducir las propiedades de desarrollo de resistencia de la suspensión solidificada.

15

20

25

De forma similar, se han descrito procesos diferentes en donde los tratamientos se aplican a la argamasa beta para reducir la demanda de agua en una forma similar al proceso de maduración natural descrito anteriormente. La Patente Estadounidense 3,898,316 otorgada a Flood describe un proceso de aridización por el cual se agregan sales solubles en una calcinación continua para reducir la demanda de agua. La Patente Estadounidense 3,415,910 otorgada a Kinkade describe un proceso de dos etapas por el cual el yeso se calcina con el hemihidrato y luego se rehidrata y se calienta en la caldera una vez de nuevo para

dar una argamasa de baja demanda de agua. La Patente Estadounidense 4,533,528 otorgada a Zaskalicky describe la calcinación continua del subproducto de yeso químico o sintético hidratado para dar una argamasa beta de la demanda de agua más baja como un resultado del yeso que está hidratado cuando se
5 agrega al hervidor. La Patente Estadounidense 4,238,445 otorgada a Stone y 4,201,595 otorgada a O'Neill describe procesos por los cuales la argamasa se trata con cantidades pequeñas de agua líquida, y molido para dar una argamasa de demanda de agua reducida, aunque existe alguna degradación significativa de la capacidad de estas argamasas para desarrollar resistencia en la solidificación.
10 Adicionalmente, si no se utiliza inmediatamente la argamasa de estos procesos entonces esta se necesita para secar la argamasa que tiene propiedades de solidificación impredecibles. La Patente Estadounidense 4,360,386 otorgada a Bounini también describe un proceso en donde la argamasa se rocía con una solución acuosa de un agente solubilizante mientras se muele para dar una
15 argamasa de baja demanda de agua. Más recientemente la Publicación de la Solicitud de Patente Estadounidense 2005/0152827 otorgada a Bold describe un proceso de múltiples etapas que involucra tratar la argamasa beta con agua y/o vapor de 75 a 99°C, seguido por curado y secado. En general, los procesos de rociado con agua /curado/secado resultan en un incremento en el contenido de
20 yeso residual de tal manera que la argamasa tratada contiene 3-7% de dihidrato.

Es posible reducir la demanda de agua mediante estos procesos en el orden de 15-30% pero todos estos procesos de maduración forzados son costosos de implementar de una u otra forma. En el caso de aridización es necesario agregar
25 sales solubles a la argamasa, restringir su uso en aplicaciones de cartón de yeso y resulta en problemas de corrosión con el equipo en aplicaciones de argamasa. Existen varios tratamientos que son básicamente formas diferentes de hidratación,

curado y secado. En general estos procesos limitan los índices de producción y requieren inversión de capital significativa. Adicionalmente, como se describió recientemente por Bold, los dos asuntos principales no están destinados a la rehidratación, que origina el dihidrato, actúa como semillas de cristalización en suspensiones de argamasa así como también formación de masas o incrustaciones en el equipo. La formación de dihidrato puede resultar en endurecimiento temprano de la mezcla solidificada, y todavía la argamasa madurada es lenta de disolver resultando en un endurecimiento final de arrastre largo. Las propiedades de solidificación generales de este tipo de suspensión las hacen muy difíciles de utilizar en un proceso de producción rápido. Como un resultado de estos problemas, el tratamiento post-calcinación de argamasa beta ha limitado la aplicación, especialmente en la producción de cartón de yeso. Se utiliza comúnmente aridización para argamasas industriales pero podría ser bienvenido por la industria un proceso para dar una argamasa de baja demanda de agua sin la adición de sales solubles.

Parecería que una argamasa alfa podría ser más ideal para muchas de las aplicaciones de argamasa beta, pero la producción de hemihidrato alfa es mucho más costosa y difícil de desarrollar. Adicionalmente, las propiedades de una argamasa alfa no prestan en sí mismo facilidad para los procesos donde la suspensión de hemihidrato se puede endurecer muy rápidamente para dar un producto de peso liviano, de baja densidad, tal como cartón de yeso.

Si se requiere una aplicación de un intermedio de argamasa hemihidrato entre una argamasa alfa y beta típica, la forma convencional para proporcionar este producto es construir dos instalaciones de producción, una para alfa y una para beta, junto con una planta para mezcla para permitir la producción de un intermedio de

argamasa entre estos dos tipos de materiales. La Patente Estadounidense 6,964,704 de Cox describe un proceso por el cual el yeso se convierte en briquetas y luego se calcina en un autoclave para dar un material que tiene desempeño intermedio.

5

Una de las formas que la industria utiliza el yeso para medir las propiedades de solidificación de una argamasa hemihidrato es medir la curva de aumento de temperatura que resulta de la hidratación exotérmica de hemihidrato a yeso.

Diferentes compañías tienen diferentes procedimientos/técnicas para monitorear esta propiedad. Se desea generalmente en la fabricación del cartón de yeso para

el proceso de solidificación, empezar a permitir que se hidraten lentamente los recubrimientos del papel con la suspensión, pero finalizando rápidamente dado que el proceso de hidratación es tan completo como sea posible antes que el cartón entre al secador. Una técnica utilizada comúnmente es determinar la

pendiente máxima de la curva de hidratación ($^{\circ}\text{C}$ por minuto), con el comportamiento preferido siendo una pendiente muy baja inmediatamente

después de mezclar, y la pendiente máxima aparece mucho después en el proceso de hidratación general. En este caso, el estuco de cartón hemihidrato se solidifica muy rápido hasta casi el final del tiempo de hidratación. Esto se asocia

comúnmente con las propiedades de resistencia mejoradas de la suspensión final.

Las argamasas beta se desarrollan muy bien mediante esta medición, dando una curva establecida como se ejemplifica por la Figura 1. Una argamasa alfa típica sin embargo, tendrá una temperatura general mayor elevada debido a la demanda de agua menor y la capacidad de calor de mezcla menor, pero el proceso de

solidificación general sobre el final de la hidratación es muy lento y toma bastante tiempo terminar.

Otras aplicaciones de argamasa de yeso requieren propiedades de solidificación diferentes. Las argamasas de pared requieren más resistencia que las que se encontrarían típicamente por una argamasa de cartón pero que requiere que el "cuerpo" se exhiba por una argamasa beta pero no por argamasa alfa. Las argamasas de molde requieren la capacidad de proporcionar reproducciones exactas de las propiedades de buena resistencia y detalle, con propiedades de expansión/contracción bien controladas. Los modificadores de control y hábitat de cristal establecidos se pueden utilizar para modificar las propiedades de argamasas de yeso para ajustar el refinamiento al desempeño necesario, pero en general el punto de partida ha sido una argamasa alfa, una argamasa beta, o una mezcla de las dos.

El aditivo más comúnmente utilizado para controlar el proceso de solidificar hemihidrato es el acelerador de yeso molido, para actuar efectivamente como semillas de cristales que proporcionan un área de superficie mayor del yeso para que los iones de calcio y sulfato disueltos luego se cristalicen. Los aceleradores de yeso molido se hacen en muchas formas mediante varios procesos con el fin de maximizar o estabilizar la actividad de la superficie de cristal de yeso. También existe otro tipo de acelerador, llamados comúnmente aceleradores químicos, que originan los procesos químicos de disolver el hemihidrato y transportar los iones de calcio y sulfato a los cristales de yeso crecientes que tienen lugar más rápidamente. Los aceleradores químicos típicos son sulfatos de potasio y aluminios, u otros sulfatos solubles, o ácido sulfúrico. Químicos que incrementan la resistencia iónica o incrementan la solubilidad del hemihidrato más que la del yeso también son aceleradores químicos.

Existen varios químicos que pueden retardar la velocidad del proceso de

hidratación. Estos materiales son típicamente agentes quelantes que pueden interferir con la actividad química de los iones de calcio, o químicos que interfieren con la disolución del hemihidrato o químicos que bloquean la superficie de los cristales de yeso al recibir iones de calcio y sulfato solubles. Retardantes comerciales típicos son ácido dietilenotriamina pentaacético (DTPA), ácido cítrico, ácido tartárico y proteínas de queratina hidrolizada; pero muchos compuestos químicos que se adsorben en la superficie de los cristales de yeso retardarán el proceso de solidificar el hemihidrato. Azúcares encontrados en sulfonatos lignina, ácidos poliacrílicos y polifosfonatos, por ejemplo, son todos retardantes efectivos aunque ellos se pueden agregar a una suspensión solidificada de hemihidrato por otra razón tal como un agente de dispersión.

RESUMEN DE LA INVENCION

En un aspecto amplio, se proporciona un proceso para tratar hemihidrato de sulfato de calcio beta. El proceso comprende exponer el hemihidrato de sulfato de calcio beta a vapor a una presión por encima de una presión atmosférica.

Una ventaja de este aspecto amplio es que el tratamiento reducirá la demanda de agua del hemihidrato de sulfato de calcio beta. Se ha encontrado que la demanda de agua de un hemihidrato de sulfato de calcio beta tratado de acuerdo con este aspecto se puede reducir por hasta 40% o más. Adicionalmente, se ha encontrado que la reducción en la demanda de agua se puede mejorar con temperatura de vapor incrementada y presión. Adicionalmente, se ha encontrado que el tratamiento de hemihidrato de sulfato de calcio beta de acuerdo con este aspecto reduce la demanda de agua de la argamasa tratada en presiones de vapor que varían de 0.1 psi a 210 psi sobre la atmosférica (es decir psig).

Adicionalmente, se ha encontrado que el tratamiento de hemihidrato de sulfato de calcio beta frescamente calcinado de acuerdo con este amplio aspecto reduce la demanda de agua de la argamasa tratada en temperaturas de vapor que varían de 100° C a 200° C.

5

Otra ventaja es que un hemihidrato de sulfato de calcio beta tratado de acuerdo con este amplio aspecto puede exhibir propiedades de solidificación benéficas, sin utilizar altos niveles de acelerador químico, agentes de retardantes o dispersantes químicos. Esto es, las propiedades de solidificación de una suspensión hecho con el hemihidrato de sulfato de calcio beta tratado de acuerdo con este amplio aspecto pueden tener propiedades de solidificación similares a una suspensión hecha con un hemihidrato de sulfato de calcio beta no tratado con alta demanda de agua.

10

Adicionalmente, se ha encontrado que la demanda de agua reducida ocurre para el yeso natural y el yeso sintético. Adicionalmente, se ha encontrado que la reducción de la demanda de agua puede todavía tener lugar si el hemihidrato de sulfato de calcio beta que se trata contiene altos niveles de anhidrito soluble.

15

Otra ventaja de este amplio aspecto es que si el hemihidrato de sulfato de calcio beta no tratado contiene dihidrato de sulfato de calcio residual, algo de este dihidrato se puede convertir al hemihidrato en el proceso. De forma similar, si la argamasa beta no tratada contiene anhidrito de sulfato de calcio soluble, algo de este anhidrito soluble se puede convertir al hemihidrato en el proceso de tratamiento. De acuerdo con lo anterior, un hemihidrato de sulfato de calcio beta tratado de acuerdo con este amplio aspecto puede estar más cercano a un análisis químico de 100% hemihidrato que un hemihidrato de sulfato de calcio beta

20
25

no tratado.

Otra ventaja de este amplio aspecto es que el proceso no puede resultar en la reducción de la resistencia a la compresión de cubos hechos con el hemihidrato de sulfato de calcio beta tratado, comparado con cubos de yeso de densidad y tiempo de solidificación similares hechos con argamasa no tratada.

En algunas modalidades, el proceso comprende proporcionar el hemihidrato de sulfato de calcio beta a una cámara de presión, y proporcionar vapor a la cámara de presión para alcanzar una presión deseada. En modalidades adicionales, el proceso comprende mantener la presión en la cámara por encima de la presión atmosférica durante un tiempo de residencia de por lo menos 5 segundos. Tales modalidades son ventajosas debido a que el hemihidrato de sulfato de calcio beta exhibirá una demanda de agua reducida después de un tiempo de tratamiento relativamente corto. Un tratamiento de acuerdo con esta modalidad puede alcanzar una demanda de agua reducida después de solo segundos.

En algunas modalidades, el hemihidrato de sulfato de calcio beta se proporciona en una cámara de presión en una temperatura de argamasa inicial, y El vapor se suministra en una cámara de presión en una temperatura de vapor inicial, y el método comprende adicionalmente seleccionar la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia de tal manera que durante el proceso menos de 2 % del hemihidrato de sulfato de calcio beta se convierte a anhidrito de sulfato de calcio, y la demanda de agua del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce por lo menos 3%.

En algunas modalidades, el proceso comprende adicionalmente liberar la presión

y enfriar el hemihidrato de sulfato de calcio beta en una temperatura por debajo de 60° C. En algunas tales modalidades la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se seleccionan de tal manera menos de 2% del hemihidrato de sulfato de calcio beta se convierte a dihidrato de sulfato de calcio durante el proceso de enfriamiento.

En algunas modalidades, la temperatura de argamasa inicial está entre 60° C y 200° C, la temperatura de vapor inicial está entre 100° C y 200° C, la presión está entre 0.1 psig y 210 psig, y el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos. Ventajosamente, se ha encontrado que un hemihidrato de sulfato de calcio beta se proporciona en una cámara de presión a 175° C y se expone por medio de presión en presiones de 65psig durante 3 minutos exhibirá una demanda de agua de 55 ml/100 g, mientras un hemihidrato de sulfato de calcio no tratado exhibirá la demanda de agua de 91 ml/100g.

En algunas modalidades, la cámara de presión se calienta a una temperatura de cámara, y el vapor se calienta en la cámara de presión a una temperatura final mayor que la temperatura inicial, y el método comprende adicionalmente seleccionar la temperatura de la cámara de tal manera que durante el proceso menos de 2% del hemihidrato de sulfato de calcio beta se convierte a anhidrito de sulfato de calcio, y la demanda de agua del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce por lo menos 3%.

En algunas modalidades, la temperatura de la cámara está entre 115° C y 200° C, la temperatura de argamasa inicial está entre 60° C y 200° C, la temperatura de vapor inicial está entre 100° C y 115° C, la temperatura de vapor final está entre 115° C y 200° C, la presión está entre 0.1psig y 210psig, y el tiempo de residencia

está entre 5 segundos y 900 segundos.

En algunas modalidades, el vapor tiene una temperatura de punto de rocío en la presión, y El vapor se suministra en una cámara de presión en una temperatura de vapor inicial dentro de $\pm 5^\circ \text{C}$ de la temperatura de punto de rocío.

En algunas modalidades, el vapor tiene una temperatura de punto de rocío en la presión, y El vapor se suministra en una cámara de presión en una temperatura inicial menor que la temperatura de punto de rocío, y se calienta en la cámara de presión a una temperatura de vapor final dentro de $\pm 5^\circ \text{C}$ de la temperatura de punto de rocío.

En algunas modalidades, El vapor se suministra en una temperatura de vapor inicial entre 100°C y 200°C .

En algunas modalidades, el vapor tiene una temperatura de punto de rocío en la presión, y el hemihidrato de sulfato de calcio beta se proporciona en una cámara de presión en una temperatura de argamasa dentro de $\pm 5^\circ \text{C}$ de la temperatura de punto de rocío.

En algunas modalidades, la presión deseada está entre 0.1 psig y 210 psig. En modalidades adicionales, la presión deseada está entre 10 psig y 200 psig.

En algunas modalidades, el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos. En modalidades adicionales, el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 600 segundos.

En algunas modalidades, la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se seleccionan adicionalmente de tal manera que se reduce un contenido de yeso residual del hemihidrato de sulfato de calcio beta durante el proceso. En modalidades adicionales, la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se seleccionan adicionalmente de tal manera que el contenido de anhidrito soluble del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce durante el proceso.

En algunas modalidades, durante el tiempo de residencia, proporciona vapor adicional en una cámara de presión. En algunas modalidades, antes de y durante el tiempo de residencia, la cámara de presión se calienta.

En algunas modalidades, el método comprende adicionalmente seleccionar la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia de tal manera que durante el proceso el tiempo de solidificación del hemihidrato de sulfato de calcio beta se incrementa en no más de 15%.

En un aspecto amplio adicional, se proporciona un proceso de utilización para utilizar el producto del proceso de tratamiento. El proceso de utilización comprende mezclar el hemihidrato de sulfato de calcio con agua para formar una suspensión vertible.

En algunas modalidades, 10 partes de hemihidrato de sulfato de calcio se mezclan con menor de 7.5 partes de agua en peso para formar la suspensión vertible.

25

En otro aspecto amplio, se proporciona un proceso para tratar hemihidrato de sulfato de calcio beta. El proceso comprende proporcionar una cantidad de sulfato

de calcio beta a una cámara de presión en una temperatura de cubierta; y proporcionar vapor en una temperatura de vapor inicial a la cámara de presión para alcanzar una presión anterior a una presión atmosférica en la cámara de presión. La temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, y presión se seleccionan de tal manera que menos de 2% del hemihidrato de sulfato de calcio beta se convierte a anhidrito de sulfato de calcio, y la demanda de agua del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce por lo menos 3%.

En algunas modalidades, el proceso comprende adicionalmente mantener la presión en la cámara por encima de la presión atmosférica durante un tiempo de residencia. En modalidades adicionales, el proceso comprende liberar la presión y enfriar el hemihidrato de sulfato de calcio beta por debajo de 60° C. En algunas tales modalidades, la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, y presión se seleccionan adicionalmente de tal manera que durante enfriar, menos de 2% del hemihidrato de sulfato de calcio beta se convierte a dihidrato de sulfato de calcio.

En algunas modalidades, la temperatura de argamasa inicial está entre 60° C y 200° C, la temperatura de vapor inicial está entre 100° C y 200° C, la presión está entre 0.1 psig y 210 psig y el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

En algunas modalidades, la cámara de presión se calienta, y el vapor se calienta en la cámara de presión a una temperatura de vapor final mayor que la temperatura de vapor inicial.

En algunas modalidades, la temperatura de argamasa inicial está entre 100° C y

200° C, la temperatura de vapor inicial está entre 100° C y 115° C, la temperatura de vapor final está entre 115° C y 200° C, la presión está entre 0.1 psig y 210 psig, y el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

- 5 En algunas modalidades, la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se seleccionan adicionalmente de tal manera que un contenido de yeso residual del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce durante el proceso. En modalidades adicionales, la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se
- 10 seleccionan adicionalmente de tal manera que el contenido de anhidrito soluble del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce durante el proceso.

- En otro aspecto amplio, se proporciona otro proceso para tratar hemihidrato de sulfato de calcio beta. El proceso comprende proporcionar una cantidad de sulfato
- 15 de calcio beta a una cámara de presión en una temperatura de entre 120 ° C y 190° C; proporcionar vapor en una temperatura de entre 115° C y 195° C en una cámara de presión para alcanzar a presión de entre 10psig y 200psig en la cámara de presión; y mantener la presión en la cámara de presión entre 10psig y 200psig entre 5 y 900 segundos.

20

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- Estas y otras ventajas de la presente invención se entenderán más completamente y particularmente en relación con la siguiente descripción de las
- 25 modalidades preferidas de la invención en las que:

La Figura 1 es un ejemplo de una curva establecida exhibida por hemihidratos de

sulfato de calcio beta conocidos;

La Figura 2 es un ejemplo de un proceso conocido utilizado en la calcinación del yeso;

5

La Figura 3 es un diagrama de flujo de una modalidad de un proceso de acuerdo con la presente invención; y

10

La Figura 4 es una vista frontal de una modalidad de una cámara de presión adecuada para uso en el proceso de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS DE PRUEBA

15

Análisis de fase de yeso: El porcentaje de la composición de dihidrato, hemihidrato, anhidrito (III), agua libre, y otro material se determina a través de un procedimiento de análisis gravimétrico de fase de yeso como sigue: Un contenedor vacío se pesa en una balanza de precisión a 0.0001 g. Se agregan 4 a 6 gramos de la muestra al contenedor (previamente finamente molido con mortero y pistillo según sea necesario) y se pesa y se deja al aire en 60-80% de humedad relativa durante la noche. La muestra luego se seca durante 2 horas a 45° C en un horno a temperatura constante controlada digitalmente por Yamato DKN600 (Santa Clara, CA) y se pesa después de esto. Luego, se agrega 20 mL de agua destilada a la muestra, la muestra se cubre y luego se le permite rehidratar a temperatura ambiente durante 2 horas. Después de eso, la muestra se seca de nuevo durante la noche a 45 ° C y se pesa después de eso. La muestra luego se

calienta durante 2 horas a 300 ° C en un Sentry Xpress de 2.0 kiln por Orton (Westerville, Ohio). La muestra luego se cubre y se enfría brevemente y se pesa tan pronto como sea posible. Finalmente, se calcula % en peso de agua libre, % anhídrito soluble (III), % dihidrato, % hemihidrato y % de otro material de los resultados de peso.

Análisis de Balance de Humedad: El contenido de humedad se determina al perder peso de una muestra por calentamiento en un analizador de humedad Ohaus MB45 (Pine Brook, NJ). Una bandeja de muestra se pesa y aproximadamente 2 gramos de la muestra se agrega a la bandeja de muestra. La bandeja y la muestra experimentan un aumento de calor de índice máximo a 200 ° C hasta que la pérdida de peso se ha estabilizado y se registra el porcentaje de humedad.

Calcinación en Caldera Continua: Una calcinación continua opera al mantener una alimentación constante en y fuera de una caldera. El aparato de caldera de escala continua de laboratorio utilizado es una construcción habitual de un recipiente de 20 litros con un agitador mecánico, diseñado de tal manera que la argamasa se produce del fondo de la caldera una vez la caldera está completa para cierto volumen (ver Figura 4). La caldera se calienta mediante el uso de dos fuentes de calor, una camisa alrededor de los lados de la caldera y una en la base del fondo de la caldera cada una se controla variablemente por 10 amp, 1.4 KVA Variac por Staco Energy Products (Dayton, OH). Un proceso de calcinación continua se conduce al mantener la temperatura deseada en la caldera mediante alimentación continua de yeso en una base variable con un alimentador vibrador Eriez (Erie, PA) N 12-G30HZ-115/230. El material se carga en la parte superior de la caldera, cuando el volumen de la caldera alcanza una cierta capacidad, el material se

fuerza del fondo a través de un tubo de vertedero en el lado de la caldera. El tubo de vertedero tiene una lanza de aire que guarda el material fluidizado como este viene al tubo de vertedero en el puerto de descarga. El agitador mecánico agita el lecho dado que existe una temperatura de distribución en la caldera. La operación de la caldera se inicia al encender los calentadores, extractor de polvo, agitador mecánico, lanza de aire y dispositivos de registro de temperatura. Una vez la caldera ha alcanzado alrededor de 130° C se inicia la alimentación del yeso. La caldera continúa calentado hasta que el material cargado en la temperatura de control se alcanza después de que el yeso se carga en la caldera para mantener la temperatura en un nivel constante. La caldera toma aproximadamente 45 minutos para llenar y una vez esto se produce el material calcinado se deja durante otros 45 minutos (aproximadamente) con el fin de permitir a la operación llegar a ser solidificada y tener una salida uniforme. Se monitorean las temperaturas en el fondo del tubo de vertedero y cerca de la parte superior del lecho por una termocupla tipo K. Los datos de temperatura se leen por un termómetro Sper Scientific 800024 (Scottsdale, AZ) con el software de registro de computador apropiado.

Calcinación por Tandas: La operación de una calcinación por tandas se conduce al precalentar la caldera entre 140° C y 160° C y luego se inicia la alimentación. La calcinación por tandas se calcina aproximadamente 9 kg de argamasa. El índice de alimentación en la calcinación por tanda se mantiene constante a 150 gramos/minuto con el fin de alcanzar un tiempo de llenado de la caldera entre 45 y 90 minutos. Una vez se inicia la alimentación cae la temperatura de la caldera, después de lo cual los calentadores laterales se ponen en ciclo manual encendido apagado de tal manera que la temperatura se mantiene entre 110° C y 120° C. Una vez se detiene la alimentación de la caldera opera con solo los calentadores de

fondo de tal manera que la temperatura de la argamasa se eleva gradualmente. La temperatura de la argamasa se incrementa debido a que la cantidad de agua que se retira se reduce y hay menos para extraer. Cuando se alcanza la temperatura entre 145°C y 155°C la argamasa se remueve al abrir la puerta de fondo en la caldera. Si se conduce una calcinación aridizada de tanda se agrega cloruro de calcio con el yeso durante el proceso de calcinación. Para una tanda de 9kg hay una adición de 0.1% de cloruro de calcio en peso, o 9 gramos de la calcinación de tanda completa. La operación de calcinación de tanda se conduce en la misma forma como una tanda aridizada, solo sin la adición de cloruro de calcio.

10

Análisis Malvern de tamaño de partícula: La distribución de tamaño de partícula se mide utilizando un Malvern Mastersizer 2000 (Worcestershire, United Kingdom). La prueba se conduce al dispersar la muestra en una solución de alcohol isopropílico en una unidad de dispersión húmeda que opera a 1800 RPM. Una densidad de material solidificado de "yeso (promedio)" se asume y se desarrolla la medición entre 10 y 20 oscurecimiento, después de la sustracción del fondo.

15

Demanda de agua en máquina de mezcla: Una medición de la demanda de agua en la máquina de mezcla se determina al agregar 400 gramos de argamasa durante 30 segundos en una cantidad investigada iterativamente a temperatura ambiente equilibrada con agua que contiene 1.0 g de citrato de sodio, en un mezclador (Cuisinart SmartPower (East Windsor, NJ)) seguido por mezclado durante 7 segundos a la más alta velocidad. La suspensión mezclada se vierte en un diámetro de 2 pulgadas, cilindro de 4 pulgadas de alto en una placa de vidrio limpia. Una vez el tubo se llena este se levanta en un movimiento vertical veloz que permite a la suspensión extenderse en una torta de un diámetro medido (conocido como asentamiento). El diámetro objetivo de la argamasa en su

20

25

demanda de agua descrita es de 7.5 pulgadas.

Resistencia a la Compresión: La resistencia a la compresión de un cubo de yeso solidificado se prueba mediante solidificación de argamasa en la forma de cubos de 2 pulgadas, y se prueba mecánicamente mediante una máquina de prueba de compresión hidráulica de Test Mark Industries (Beaver Falls, PA). 600 gramos de argamasa se mezcla en una demanda de agua descrita, durante el curso de 30 segundos seguido por mezcla durante 7 segundos. La suspensión luego se vierte en un molde de cubo de 2 pulgadas en exceso, se aplica argamasa con un espátula para remover cualquier aire que penetre. La suspensión en exceso se retira del nivel con un cuchillo para masilla antes de completar la hidratación mientras los cubos se remueven del molde después que se completa la hidratación. El tiempo de solidificación Vicat se mide utilizando un instrumento de prueba Vicat por Humboldt MFG CO. (Norridge IL). Los cubos se pesan húmedos y secos durante la noche a 45° C. Los cubos se pesan de nuevo después de secado hasta que se completa la masa constante. Los cubos luego se prueban en la máquina de prueba de compresión hidráulica con la superficie superior del lado delantero del cubo para evitar cualesquier efectos debido a sedimentación por gravedad. Los cubos se prueban en un índice de carga de 60 a 160 lbs/seg. La resistencia de pico se registra y se divide por el área de superficie del cubo y se reporta como la resistencia a la compresión.

Curva que establece aumento de temperatura: La curva establecida de una muestra de argamasa se determina al medir el aumento de temperatura exotérmico de una suspensión de argamasa como una función de tiempo en un calorímetro aislado utilizando un Termómetro Extech Instruments 421508 (Waltham, MA) y termocupla tipo K. Se agregan 400 gramos de argamasa a una

cantidad descrita de agua durante 30 segundos y se mezcla durante 7 segundos.

La mezcla luego se vierte en una copa de poliestireno en el calorímetro y se sella mientras se registra la temperatura con 0.1 C de exactitud en incrementos de 1 segundo. Se analizan la curva resultante de datos de temperatura versus tiempo

5 para determinar el aumento de temperatura, el tiempo de solidificación 98% y el tiempo y temperatura de pendiente máxima. En algunos ejemplos, en donde se agrega el acelerador de molino de bolas, este acelerador se hace al moler con bolas 750 g de materia prima de yeso y 15 gramos de un tensoactivo Nansa HS90/AF (Albright & Wilson Americas, Glen Allen, VA, USA) en Lortone
10 QT12/QT66 Rotary Tumbler (Seattle, WA, USA) durante 240 minutos. La centrífuga se carga con 40 bolas de acero de 1 pulgada de diámetro y 20 cilindros de acero de 1 pulgada de diámetro 1 pulgada de longitud.

Modalidades de la invención proporcionan un proceso para el tratamiento post-
15 calcinación de un hemihidrato de sulfato de calcio beta, que proporciona un hemihidrato de sulfato de calcio beta con características mejoradas. El proceso involucra exponer el hemihidrato de sulfato de calcio (referido aquí como argamasa) por medio de presión a presiones sobre la atmosférica. El proceso, cuando se lleva a cabo bajo las condiciones descritas adelante, reduce la
20 demanda de agua de la argamasa a un nivel deseado. En algunas modalidades, la demanda de agua de la argamasa se reduce por lo menos 3%, y hasta 40% o más. En algunas modalidades, el proceso se lleva a cabo bajo las condiciones que reducen la demanda de agua de la argamasa a un nivel deseado, mientras no se promueva la conversión de la argamasa a anhidrito de sulfato de calcio insoluble,
25 y no se promueva la conversión de la argamasa a dihidrato de sulfato de calcio (yeso). Se describirán las condiciones actuales.

De acuerdo con la invención, la demanda de agua de la argamasa se puede reducir a un nivel deseado mediante la exposición de la argamasa por medio de presión a presiones sobre la atmosférica en una cámara de presión durante un periodo de tiempo (referido aquí como el tiempo de residencia). Se ha encontrado

5 que la reducción en la demanda de agua ocurre durante un amplio rango de temperaturas de vapor y presiones. De forma sorprendente, se ha encontrado que el tratamiento puede ser efectivo si El vapor se suministra como vapor supercaliente o como vapor saturado o en un ambiente de condensación. De forma sorprendente, también se ha encontrado que el tiempo de residencia

10 requerido para alcanzar una reducción en la demanda de agua se reduce cuando la presión en la cámara de presión se incrementa, y la temperatura del vapor se incrementa. También se ha encontrado que el proceso de tratamiento es de forma sorprendente rápido en efecto bajo ciertas condiciones. Adicionalmente, se ha encontrado que la reducción en la demanda de agua se puede alterar

15 dependiendo del tiempo de residencia. De acuerdo con lo anterior, un usuario puede seleccionar un tiempo de residencia con base en las características deseadas de la argamasa. También se ha encontrado que el tratamiento las condiciones puede ser muy efectivo mientras el mismo tiempo resultante en una argamasa después de tratamiento con niveles muy bajos de agua adsorbida y

20 como un resultado puede reducir la conversión de argamasa al yeso luego de enfriar la argamasa tratada.

Con el fin de reducir la conversión de la argamasa a yeso durante el proceso, la argamasa se puede proporcionar en una temperatura por encima de la

25 temperatura en la cual ocurre la conversión a yeso, y la cantidad de agua disponible para ser adsorbida por la argamasa se puede reducir. Hablando de manera general, la argamasa se convertirá a yeso en la presencia de agua a

temperaturas por debajo de 60° C. De acuerdo con lo anterior, la argamasa se puede proporcionar al proceso por encima 60° C. Adicionalmente, la cantidad de agua disponible para ser adsorbida por la argamasa se puede reducir al reducir la cantidad de vapor que se condensa durante el proceso de tratamiento. Esto puede ser benéficamente influenciado al proporcionar la argamasa al proceso a una temperatura aún adicionalmente elevada, es decir muy por encima de 60° C. Al hacerlo así, existe menos agua para convertir la argamasa a yeso cuando la argamasa se enfría por debajo de 60° C después de la complejión del proceso. En algunas modalidades, la argamasa se puede proporcionar en una temperatura cercana al punto de rocío del vapor. En modalidades adicionales, la argamasa se proporciona a o el punto de rocío anterior del vapor. Que es, en una modalidad en donde el proceso se lleva a cabo en una presión de 40 psig, y El vapor se suministra a o se calienta a por lo menos 143° C (que es el punto de rocío a 40 psig), la argamasa se puede proporcionar en una temperatura a o por encima de 143° C, para inhibir el vapor de condensación en la argamasa. En modalidades adicionales, la argamasa se proporciona en una temperatura por debajo del punto de rocío del vapor, que resulta en la condensación del vapor en la argamasa y la temperatura de argamasa se eleva hacia y eventualmente a la temperatura del vapor aplicada. De forma sorprendente el proceso de tratamiento es todavía efectivo en reducir la demanda de agua de la argamasa sin resultar en niveles de yeso excesivos en la argamasa tratada después de enfriar la argamasa por debajo de 60° C.

En algunas modalidades, con el fin de reducir la conversión de la argamasa a anhidrito soluble, El vapor se suministra en una temperatura que es lo suficientemente menor para no fomentar la formación de anhidrito insoluble de la argamasa. Se ha encontrado que tales temperaturas por debajo de

aproximadamente 200° C inhiben tal formación.

Como se conoce por aquellos expertos en la técnica, la calcinación de yeso para producir argamasa generalmente se lleva a cabo a temperaturas de aproximadamente 120° C a aproximadamente 190° C. Se ha encontrado que si la argamasa se toma del proceso de calcinación y se proporciona en este proceso de tratamiento inventivo, sin una fase de almacenamiento intermedia, la temperatura de la argamasa es adecuada para reducir la demanda de agua de la argamasa en el proceso de tratamiento. También se ha descubierto que la reducción de la demanda de agua puede tener lugar si utilizar la formación de yeso o formación de anhidrito insoluble durante el proceso. En algunas modalidades, el proceso de tratamiento ha resultado en la reducción del contenido de yeso. En otras modalidades se ha reducido el contenido de anhidrito soluble. De acuerdo con lo anterior, en algunas modalidades, con el fin de reducir la demanda de agua de la argamasa a un nivel deseado en una cantidad reducida de tiempo, y evitar la conversión de la argamasa a yeso después de enfriar, el proceso involucra proporcionar argamasa en una cámara de presión directamente del proceso de calcinación mientras la temperatura de la argamasa está entre 120° C y 190° C, y proporciona vapor en una temperatura de entre 100° C y 200° C hasta que la presión en la cámara de presión está en o cerca al punto de rocío del vapor, y mantener la presión durante un tiempo dado de residencia. Alternativamente, este proceso también ha sido mostrado por ser efectivo una reducción de la demanda de agua de la temperatura ambiente de almacenamiento de argamasa que se ha recalentado un tiempo final.

Con referencia a la Figura 3, se muestra un proceso de ejemplo 300 para el tratamiento post-calcinación de hemihidrato de sulfato de calcio beta (argamasa).

El proceso descrito es un proceso en tandas; sin embargo, se contempla que el proceso puede ser un proceso continuo o semi-continuo. Una etapa 302, la argamasa se proporciona en una cámara de presión. La cámara de presión puede ser cualquier cámara de presión adecuada conocida en la técnica. Una modalidad

5 de una cámara de presión adecuada 400 se muestra en la Figura 4. En la modalidad mostrada, la cámara de presión 400 comprende un cuerpo de cámara 402, una entrada de argamasa 404, una salida de argamasa 406 y una entrada de vapor 408. El cuerpo 402 se puede, por ejemplo, fabricar de tubería de acero inoxidable de 3 pulgadas de diámetro. En algunas modalidades, el cuerpo 402

10 puede ser cilíndrico. La entrada de argamasa 404 y salida de argamasa 406 puede comprender, por ejemplo, válvulas de bola. Más específicamente, en algunas modalidades, la entrada de argamasa 404 y/o salida de argamasa 406 puede comprender válvulas disponibles comercialmente bajo el nombre Válvula Spheri, de Clyde Materials Handling, Doncaster U.K.. En la modalidad mostrada, la

15 entrada de vapor 408 se proporciona a una pared lateral de la cámara de presión, y se posiciona centralmente a lo largo de la altura de la cámara. En otras modalidades, la entrada de vapor se puede suministrar en una pared de fondo de la cámara de presión, o en una pared superior de la cámara de presión. Un conducto 410 se acopla al vapor de entrada 408, para proporcionar vapor al vapor

20 de entrada 408 de fuente de vapor 412. La fuente de vapor 412 puede ser, por ejemplo, un hervidor. El conducto 410 puede ser, por ejemplo, tubo de cobre que tiene un diámetro interior de aproximadamente ½ pulgadas. Una válvula de ventilación 414 se acopla al conducto de vapor 410, para liberar la presión en la cámara de presión. Un indicador de presión 416 se acopla al conducto de vapor

25 410 para medir la presión del vapor que entra. En algunas modalidades, la cámara de presión el cuerpo 402 se puede proporcionar con un miembro de calor (no mostrado) para calentar las paredes de la cámara de presión. Adicionalmente, el

conducto de vapor 410 se puede proporcionar con un miembro de calor. El miembro de calor puede comprender cinta de calor, por ejemplo, que se envuelve alrededor del cuerpo de la cámara de presión 402 y/o el conducto de vapor. En algunas modalidades particulares, la cinta de calefacción puede ser cinta de calefacción de 120V que tiene un ancho de 1 pulgada. En otras modalidades, la cámara de presión no se puede calentar. Por ejemplo, la cámara de presión puede ser aislada de tal manera que hay suficiente calor del vapor y argamasa para evitar condensación en las paredes de la cámara sin tener que proporcionar calentamiento externo a la cámara. En algunas modalidades (no mostrado) un sensor de temperatura, tal como una termocupla o un termómetro se puede proporcionar dentro del cuerpo de la cámara de presión 402. En algunas modalidades particulares, la termocupla se puede proporcionar en una pared de la cámara de presión, y se puede posicionar centralmente a lo largo de la altura de la cámara de presión.

Con referencia de nuevo a la Figura 3, la argamasa se puede suministrar a una cámara de presión a temperatura elevada (con referencia aquí como la temperatura de argamasa inicial). En algunas modalidades, la argamasa se proporciona en una temperatura de argamasa inicial de entre 60° C y 200° C. Más específicamente, en algunas modalidades, la argamasa se puede proporcionar en una temperatura de argamasa inicial de entre aproximadamente 120° C y 190° C. En algunas modalidades, la argamasa se puede suministrar a una cámara de presión directamente de un proceso de calcinación. En tales modalidades, la argamasa se puede calentar en la temperatura de argamasa inicial en el proceso de calcinación, y no hay calentamiento adicional de la argamasa que pueda ser requerido. En otras modalidades, la argamasa se puede proporcionar de, por ejemplo un tanque de almacenamiento. En tales modalidades, en la etapa 304, la

argamasa se puede precalentar antes de ser suministrada a la cámara de presión. En otras modalidades, la argamasa se puede suministrar a una cámara de presión directamente del tanque de almacenamiento, y se puede precalentar en la cámara de presión antes de presión tratamiento por presión.

5

La argamasa se puede suministrar a una cámara de presión en una variedad de formas. Adicionalmente, la argamasa no puede ser hemihidrato de sulfato de calcio puro, y puede comprender uno o más de un contenido de yeso residual, un contenido de anhidrito soluble de sulfato de calcio, un contenido de anhidrito, así como también otros compuestos residuales. En algunas modalidades, la argamasa se proporciona como un polvo, y se deposita en una cámara de presión para formar un lecho de empaque flojo. En algunas modalidades, la cámara de presión tiene un volumen de entre aproximadamente 0.0015 metros cúbicos y aproximadamente 10 metros cúbicos, y se llena con argamasa de tal manera que el lecho de empaque flojo comprende entre aproximadamente 50% y aproximadamente 95% del volumen, y de tal manera que el lecho de empaque flojo tiene un espacio vacío de entre aproximadamente 40% y 80%. Sin embargo, en modalidades alternas, se pueden utilizar volúmenes alternos, cantidades de argamasa, y espacio vacío.

20

Una etapa 306, se proporciona vapor en una cámara de presión. El vapor se puede proporcionar hasta que se alcanza la presión deseada en la cámara de presión. En algunas modalidades, la presión deseada está entre 0.1 psig y 210 psig. Más específicamente, en algunas modalidades, la presión deseada está entre 10 psig y 200 psig. En algunas modalidades particulares, la presión se selecciona de tal manera a la presión, la temperatura de punto de rocío de vapor es de o cerca (es decir dentro de $\pm 5^\circ \text{C}$ de) la temperatura de la argamasa. Por

25

ejemplo, si la temperatura de argamasa inicial es 143° C, la presión se puede seleccionar por ser aproximadamente 40 psig, que es la presión en la cual el punto de rocío de vapor es 143° C. En otras modalidades, la presión puede estar por encima o por debajo de la presión del punto de rocío de vapor a la temperatura de la argamasa.

El vapor se puede proporcionar a un amplio rango de temperaturas. En algunas modalidades, el vapor se puede suministrar a una temperatura inicial, y puede permanecer esencialmente en la temperatura inicial (por ejemplo dentro de +/- 5° C de la temperatura inicial) durante la duración del proceso. En otras modalidades, el vapor se puede suministrar a una temperatura inicial, y se puede calentar a una temperatura final mayor que la temperatura inicial que la de la cámara de presión. En otro caso, la cámara de presión se puede proporcionar con paredes de calor, para mantener el vapor a la temperatura inicial, o para calentar el vapor a la temperatura final.

En modalidades en donde El vapor se suministra a la temperatura inicial y se mantiene esencialmente a la temperatura inicial durante el proceso, la temperatura inicial puede estar entre aproximadamente 100° C y aproximadamente 200° C. Más específicamente, en algunas modalidades, la temperatura inicial puede estar entre aproximadamente 115° C y aproximadamente 195° C. En algunas modalidades, el vapor se puede proporcionar de tal manera que cuando se alcanza la presión deseada, el vapor se supercalienta. Por ejemplo, el vapor se puede suministrar a una temperatura de aproximadamente 143° C, hasta que se alcanza una presión de aproximadamente 22 psig en la cámara de presión. En otras modalidades, el vapor se puede proporcionar de tal manera que cuando se alcanza la presión deseada, el vapor se satura. Por ejemplo, el vapor se puede

suministrar a una temperatura de aproximadamente 143° C, hasta que se alcanza una presión de aproximadamente 40 psig en la cámara de presión. En todavía otras modalidades, el vapor se puede proporcionar de tal manera que cuando la presión deseada se alcanza en la cámara de presión, el vapor está en una condición de condensación. Por ejemplo, el vapor se puede suministrar a una temperatura de aproximadamente a 153° C, hasta que se alcanza una presión de aproximadamente 60 psig en la cámara de presión.

En otras modalidades, como se mencionó previamente, el vapor se puede suministrar a una temperatura inicial, y se puede calentar a una temperatura final en la cámara de presión. En algunas modalidades, el vapor se puede suministrar a una temperatura inicial de entre aproximadamente 100° C y aproximadamente 115° C, y se puede calentar a una temperatura final de entre aproximadamente 115° C y aproximadamente 200° C en la cámara de presión. Más específicamente, en algunas modalidades, el vapor se puede suministrar a una temperatura inicial de aproximadamente 100° C y se puede calentar a una temperatura final de entre aproximadamente 115° C y aproximadamente 195°C en la cámara de presión. Por ejemplo, el vapor se puede proporcionar a 100°C, y las paredes de la cámara de presión se pueden calentar a 143°C. De acuerdo con lo anterior, cuando se agrega vapor, la temperatura del vapor se eleva hacia una temperatura final de 143°C.

En cualquiera de las modalidades descritas anteriormente, la temperatura inicial de la argamasa, la temperatura inicial y final del vapor, y la temperatura de las paredes de la cámara pueden tener una variedad de relaciones. En algunas modalidades, la temperatura de argamasa inicial y la temperatura de la cámara puede ser mayor que la temperatura inicial del vapor. De acuerdo con lo anterior,

el vapor se calentará a la temperatura final en la cámara de presión. En otras modalidades, la temperatura inicial de la argamasa, la temperatura de vapor inicial y final, y la temperatura de la cámara puede ser similar o esencialmente la misma. En tales modalidades, la temperatura del vapor puede permanecer constante en la cámara de presión. En otras modalidades, la temperatura de vapor inicial y la temperatura de la cámara pueden ser más calientes que la temperatura de argamasa inicial. En tales modalidades, algo de vapor se puede condensar en la argamasa cuando el vapor se agrega en una cámara de presión.

10 Cuando se alcanza la presión deseada, el flujo de vapor en una cámara de presión se puede detener, y la presión se puede mantener en la cámara de presión durante un tiempo de residencia (etapa 308). Durante el tiempo de residencia, se puede proporcionar calor adicional en una cámara de presión, por ejemplo al calentar las paredes de la cámara de presión. Adicionalmente, durante el tiempo

15 de residencia, se puede proporcionar vapor adicional en una cámara de presión. El tiempo de residencia se puede seleccionar con base en las características deseadas de la argamasa. Se ha encontrado que una reducción en la demanda de agua de la argamasa se puede alcanzar durante un tiempo de residencia tan bajo como 5 segundos. Sin embargo, cuando el tiempo de residencia se incrementa, la

20 reducción en la demanda de agua se mejora. De acuerdo con lo anterior, en algunas modalidades, el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos. En modalidades adicionales, el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 600 segundos. En una modalidad particular, el tiempo de residencia es 300 segundos. En modalidades alternas, el tiempo de residencia puede ser

25 más de 900 segundos. Por ejemplo, en la fabricación de cartones de pared, puede ser deseado reducir la demanda de agua de la argamasa en aproximadamente a 15 %. De acuerdo con lo anterior, el tiempo de residencia puede ser entre 30 y

aproximadamente 120 segundos, dependiendo de las variables del otro proceso.

En otro ejemplo, en la fabricación de moldes para la industria de la cerámica o para pegantes para revestimiento de pisos, puede ser deseable para reducir la demanda de agua de la argamasa en aproximadamente 35%. De acuerdo con lo anterior, el tiempo de residencia puede ser aproximadamente 300 segundos o más, dependiendo de las variables de otro proceso.

En la etapa 310, se libera la presión en la cámara de presión. La argamasa se puede remover inmediatamente de la cámara de presión, o se le permite enfriar en la cámara de presión. Durante el curso del tiempo de residencia, que depende de la temperatura del vapor, la argamasa, y las paredes de la cámara, algo de vapor se puede condensar y se puede adsorber en la argamasa, como se describió previamente. Se ha encontrado que cuando la presión se libera, se evapora una porción del vapor condensado. De acuerdo con lo anterior, cuando la argamasa se enfría por debajo de 60° C, una cantidad reducida de agua está disponible para convertir la argamasa a yeso.

Cuando la argamasa se ha enfriado, esta se puede almacenar, y/o utilizar para producir productos de cartón de yeso tal como cartones de fibra, cartones de pared, y composiciones para pisos, un otros productos tal como cartones para techos, cartones de piso, cartones de lámina exterior, bloques de yeso, tejas, argamasas de pared de gran resistencia, paneles de yeso reforzados con vidrio, moldes de cerámica, estatuas, argamasas de moldeo, argamasas para hacer patrones, moldes arquitectónicos, argamasas de piezas fundidas, argamasas construidas por ingeniería, gránulos absorbentes, cementos para compactación de minas y gomeo. Con el fin de producir los productos de cartón de yeso, la argamasa tratada se puede combinar con agua para formar una suspensión

acuosa. Se ha encontrado que argamasas tratadas de acuerdo con el proceso 300 exhiben una demanda de agua reducida (es decir requiere menos agua para formar una suspensión vertible) cuando se compara con argamasas no tratadas. De acuerdo con lo anterior, en algunas modalidades, la argamasa tratada se puede combinar con entre aproximadamente 3% y aproximadamente 40% menos agua que podría ser requerida para una argamasa no tratada. Por ejemplo, si una argamasa no tratada requiere aproximadamente 78 ml de agua por 100g de argamasa para formar la suspensión, la argamasa tratada se puede combinar con menos de 75 ml de agua por 100g de argamasa para formar la suspensión.

10

Después de mezclar con agua y varios aditivos, la suspensión se puede verter en un molde, formado entre láminas de papel, se aplica a las superficies de la pared o se vierte en los pisos, se bombea y se rocía en las superficies y en los moldes, y se puede dejar para solidificación. Se ha encontrado que suspensiones hechas con una argamasa tratada de acuerdo con el proceso 300 exhiben propiedades benéficas asociadas normalmente con argamasas que tienen mayores demandas de agua. Esto es, las suspensiones hechas con una argamasa tratada de acuerdo con el proceso 300 son fluidas, reducen costos de secado, reducen costos de dispersión, que son más fuertes cuando se solidifican, proporcionan buen detalle en piezas fundidas, que tienen niveles bajos de sal soluble, y tienen mayor vida de molde. Ellos también permiten procesos de fabricación eficientes al mostrar buena respuesta al acelerador para dar cortos tiempos de solidificación sin rigidez prematura o solidificación final retrasada en la curva de hidratación.

15

20

25

EJEMPLOS

Ejemplo 1 Tratamiento de Argamasa de Hemihidrato de Yeso Natural

Una escala de laboratorio de calcinación de caldera continua se desarrolla utilizando tres muestras de yeso natural; una muestra de pureza inferior llamada LP2 de USG, Chicago, USA, una muestra de yeso de pureza más alta llamada HP1 utilizada en la fabricación de cartón de yeso, y una pureza mayor de yeso finamente molido llamado Terra Alba (TA) también vendido por USG, Chicago, USA. Las temperaturas de calcinación para las 3 muestras de yeso son 160° C, 160° C y 165°C respectivamente, que corresponden a la temperatura de argamasa inicial en el proceso de tratamiento. Esta caldera se ha mostrado en estudios previos por ser un modelo exacto de calderas de producción actuales en uso alrededor del mundo. El análisis de la fase de yeso de esta argamasa muestra los niveles de pureza para extender el rango que se consideraría típico de lo que se utiliza comúnmente alrededor del mundo. Un diagrama del aparato de caldera de laboratorio se muestra en la Figura 2 y se describe adelante.

El proceso de tratamiento se lleva a cabo utilizando un recipiente presurizado como se muestra en la Figura 4. Este recipiente de presión consiste de un conducto vertical del diámetro lateral de 3 pulgadas fijado con un puerto de entrada para permitir la entrada de vapor, un manómetro para monitorear la presión interna, y un puerto de ventilación para liberar la presión después de tratamiento. Para el flujo capaz de material a través de la cámara de tratamiento, se adhieren válvulas más grandes a la parte superior y el fondo de la cámara de tratamiento de tal manera que la válvula de fondo se puede cerrar, se vierte argamasa fresca a través de la válvula de abertura de la parte superior, y luego la válvula de la parte superior se puede cerrar para posibilitar a la cámara presurizar. Después que se completa el tratamiento, la cámara se ventila y la válvula del fondo se abre para liberar la argamasa para pruebas.

La cámara de tratamiento se ubica dado que la argamasa viene de la caldera que es capaz de caer directamente en un área de almacenamiento por encima de la válvula superior para el aparato de tratamiento con el fin de mantener la temperatura alta de la argamasa. Adicionalmente el aparato de tratamiento general se mantiene a una temperatura alta a través del uso de una tapa de calor envuelta alrededor de la cámara de tratamiento de acero inoxidable y el área de almacenamiento inicial. La temperatura general de la cámara antes de la adición de la argamasa es aproximadamente la temperatura de calcinación para hacer seguro que la argamasa no se enfría mediante la cámara de presión. El vapor se suministra por un hervidor que opera a 150° C. La presión dentro de la cámara se monitorea y el vapor se agrega hasta que se alcanza la presión objetivo, se tapa según se necesite para mantener la presión. Esta presión se mantiene durante varios periodos de tiempo para determinar el impacto del tiempo de tratamiento para ensayos a 40 psig y 20 psig de presión de vapor, estas presiones establecen las temperaturas mínimas de vapor dentro de la cámara que asume condiciones de vapor saturadas. Ya que la argamasa está por encima de esta temperatura el vapor se supercalienta a la temperatura de la argamasa.

Las muestras se toman después del tiempo de residencia de 0 minutos (es decir llevar la cámara hasta presión y luego liberarla inmediatamente, hasta 30 minutos.

Las muestras de argamasa se analizan para la composición de fase con el resultado como se muestra adelante.

Resultados de Tratamiento Resulta Yeso Natural Calcinado en Caldera de Laboratorio

Fuente de Yeso Natural	Presión (psig)	Tiempo (min)	Agua Libre %	AIII %	HM %	DH %	Otro %	Tamaño de Partícula de Promedio Mineral (µm)	WD (ml/100g)
LP2	no tratado		0.10	0.00	61.94	13.23	24.82	33.5	77
LP2	40	0	0.34	0.00	66.48	7.09	24.43		70
LP2	40	5	0.27	0.00	66.29	7.15	24.56		49
LP2	40	10	0.34	0.00	71.65	3.13	25.22		55
LP2	40	30	2.36	0.00	65.63	8.67	25.70		56
LP2	20	5	0.28	0.00	61.03	13.26	25.71		69
LP2	20	10	0.44	0.00	65.46	9.27	25.28		62
HP1	no tratado		0.00	3.29	84.65	3.49	8.57	35.5	88
HP1	40	3	0.30	0.05	88.21	3.10	8.64		63
HP1	40	5	0.37	0.00	88.88	2.73	8.40		58
TA	no tratado		0.00	8.43	81.95	2.61	7.01	21.2	80
TA	40	3	0.00	1.59	88.58	2.15	7.68		66

El análisis químico muestra solo cambios modestos del análisis de fase, con una
5 pequeña cantidad de yeso residual encontrado en la argamasa se convierte para
el hemihidrato con el vapor tratamiento. También, cuando la muestra de
hemihidrato contiene anhidrito soluble, entonces el tratamiento convierte algo de
esto para el hemihidrato pero no necesariamente todo de este. A pesar de la alta
afinidad del anhidrito soluble para recoger vapor de agua, las muestras con algún
10 anhidrito soluble después de tratamiento todavía muestran reducción significativa
en la demanda de agua.

En todos los casos, el tiempo incrementado de tratamiento reduce la demanda de
agua sin un incremento correspondiente en el contenido de yeso residual.

Ejemplo 2 Diferentes Tipos de Yeso

La mayor parte del yeso utilizado en Norte América hoy es el yeso sintético que se produce al raspar las chimeneas que contienen dióxido de azufre de plantas de energía que queman carbón, comúnmente llamadas yeso de desulfurización de chimenea o desulfoyeso. Una muestra del yeso de desulfurización de chimenea (LDSG) se obtiene de una planta de cartón de yeso comercial, el yeso se produce en la estación de generación OPG Lambton cerca a Sarnia, Ontario. Como para el

10 Ejemplo 1, se emprende el proceso de tratamiento para argamasa frescamente calcinada producida por la caldera continúa de laboratorio en una temperatura de calcinación de 160°C , una vez de nuevo esta corresponde a la temperatura de la argamasa inicial. La temperatura general de la cámara antes de la adición de la argamasa es aproximadamente la temperatura de calcinación para hacer seguro

15 que la argamasa no se enfría por la cámara de presión. El vapor se suministra por un hervidor que opera a 150°C . La presión dentro de la cámara se monitorea y se agrega vapor hasta que se alcanza la presión objetivo, se tapa según se necesite para mantener la presión. Esta presión se mantiene durante varios periodos de tiempo para determinar el impacto del tiempo de tratamiento para ensayos a 40

20 psig de presión de vapor, estas presiones establecen las temperaturas mínimas de vapor dentro de la cámara asumiendo condiciones de vapor saturadas. Ya que la argamasa está por encima de esta temperatura el vapor se supercalienta a la temperatura de la argamasa. Los resultados de estas pruebas se muestran adelante.

Fuente de Yeso Natural	Presión (psig)	Tiempo (min)	Agua Libre %	AIII %	HH %	DH %	Otro %	Promedio Mineral Tamaño de Partícula (µm)	WD (ml/100g)
LDSG	no tratado		0.00	5.16	83.53	3.37	7.94	56.1	71
LDSG	40	3	0.13	2.15	86.72	3.26	7.87		57.5
LDSG	40	5	0.13	0.28	89.24	2.48	8.01		58.5

El nuevo proceso de tratamiento trabaja bien con el yeso sintético al reducir la demanda de agua con incremento del tiempo de tratamiento. Note que una vez de nuevo el proceso resulta en una reducción en el contenido de anhídrito soluble y el contenido de yeso residual, convirtiéndolos en hemihidrato.

Ejemplo 3 Presión del Tratamiento y Tiempo del Tratamiento

Los ejemplos previos muestran que con el incremento del tiempo de tratamiento existe un incremento correspondiente en la reducción del la demanda de agua de la máquina de mezcla. Las pruebas también se emprenden en diferentes presiones para determinar si la presión general del tratamiento de vapor tendría un impacto en el índice y grado de la reducción de la demanda de agua. La caldera argamasa de escala de laboratorio producida se somete continuamente a tratamientos en varios tiempos y presiones. Los resultados se muestran adelante. MB se refiere a la medición de balance de humedad, la pérdida de peso general expresada como porcentaje tiene lugar luego de calentamiento de la muestra hasta 200° C.

El proceso de tratamiento se emprende para argamasa frescamente calcinada producida por la caldera continua de laboratorio en una temperatura de calcinación de 180° C y 146° C, una vez de nuevo esto corresponde a las temperaturas de

argamasa iniciales. La temperatura general de la cámara antes de la adición de la argamasa es aproximadamente la temperatura de calcinación para hacer seguro que la argamasa no se enfría por la cámara de presión. El vapor se suministra por un hervidor que opera a aproximadamente a 150° C. La presión dentro la cámara se monitorea y se agrega vapor hasta que se alcanza la presión objetivo, se tapa según se necesite para mantener la presión. Esta presión se mantiene durante varios periodos de tiempo para determinar el impacto del tiempo de tratamiento para ensayos a 40 psig y 60 psig de presión de vapor, estas presiones establecen las temperaturas mínimas de vapor dentro de la cámara que asume condiciones de vapor saturadas. Ya que la argamasa hecha a 180° C está por encima de esta temperatura de vapor el vapor se supercalienta a la temperatura de la argamasa. Para la argamasa hecha a 146° C el vapor aplicado por encima de 47 psig representará condiciones de condensación y el vapor se condensará en la argamasa que calienta la argamasa en la temperatura de hervidor de aproximadamente 150° C.

El efecto de La presión de vapor Aplicada durante el tiempo en la demanda de agua de máquina de mezcla

Yeso en Temperatura de Calcinación (deg C)	Presión (psig)	Tiempo (min)	MB (%)	Agua Libre %	AlII %	HH %	DH %	Otro %	Promedio Mineral Tamaño de Partícula (µm)	WD (ml/100g)
LDSG -180	no tratado		6.29	0.08	0.00	88.98	3.66	7.36	30 - 35 (como en el Ejemplo 2)	85
LDSG -180	40	0.5	6.3							74
LDSG -180	40	1	6.34							66
LDSG -180	40	2	6.17							66.5
LDSG -180	60	0.5	6.28	0.02	0.00	89.60	3.13	7.27		67
LDSG -180	60	1	6.20	0.01	0.00	89.57	2.89	7.74		59
LDSG -180	60	2	6.16	0.04	0.00	89.89	3.45	6.66		56
LDSG -180	60	5	6.34							55.5
LDSG -180	60	10	8.92							55
HP1 - 146	no tratado			0.06	0.00	86.36	4.58	9.08	35.5 (como en el Ejemplo 1)	83
HP1 - 146	20	0.5	6.02	0.15	0.00	88.03	4.09	7.88		82
HP1 - 146	29	1	6.10	0.23	0.00	88.46	3.17	8.36		81
HP1 - 146	31	1.5	6.23	0.31	0.00	88.76	3.44	7.80		78
HP1 - 146	41	3	5.84	0.23	0.00	87.76	3.38	8.85		72
HP1 - 146	53	5	5.92	0.21	0.00	88.18	3.18	8.65		64
HP1 - 146	59	10	6.76	1.07	0.00	88.56	3.17	8.27		57
HP1 - 146	60	20	6.22	0.43	0.00	88.88	2.86	8.26		56

En cada caso probado para diferentes tipos de calcinaciones y diferentes muestras de yeso se encuentra que presiones mayores que resultan en demanda de agua inferior y tiempos de tratamiento mayores resulta en menor demanda de agua.

Note que en la mayoría de los casos descritos, la presión de vapor se suministra preferencialmente en una presión que corresponde en una temperatura del tiempo de rocío que se podría considerar por debajo de la temperatura de la argamasa (como se determina por la temperatura de calcinación) con el fin de promover

condensación en la argamasa. Por ejemplo a 60 psig, vapor condensado a 153°C. Así, a una temperatura 180° C de la argamasa, las condiciones dictarían que no se esperaría que tenga lugar la condensación. Alternativamente, en los 3 ejemplos últimos de HP1 (146°C de temperatura de la argamasa, tratado durante 5, 10 y 20 minutos) la temperatura del vapor de condensación está por encima de la temperatura de la argamasa. Se esperaría que esto creara condiciones de condensación de vapor de agua en el lecho de argamasa que pudieran promover la conversión indeseada de hemihidrato de nuevo a yeso si la argamasa se le permite enfriar por debajo de 60° C. Sin embargo, las mediciones del análisis de fase son similares a la situación sin condensación y la demanda de agua es reducida de forma similar como en los otros ejemplos. Se observa un pequeño incremento en la humedad libre.

Ejemplo 4 Diferentes Procesos de Calcinación

Para demostrar que este proceso trabaja con otros procesos de calcinación, una muestra de Argamasa de Moldeo USG No1 se trata de la misma forma como en los ejemplos 1-3. Esta muestra se ofrece al mercado como una argamasa beta típica, producida de forma similar por una caldera continua a gran escala. Esta argamasa tiene una demanda de agua de máquina de mezcla normal de aproximadamente 70-75 ml por 100 g. Las propiedades de flujo se miden al verter la suspensión en un tubo de dimensiones de 4 pulgadas de alto con diámetro de 2 pulgadas y luego permitir que la suspensión fluya del tubo al elevarlo de la tabla (una prueba de asentamiento de planta de cartón utilizada comúnmente). En este caso la extensión se mide para muestras de suspensión de mezcla de máquina a 75 ml por 100 g de argamasa. La argamasa se calienta a 150° C antes que el tratamiento vapor de en un intento por evitar el vapor de condensación en la

argamasa en el tratamiento con vapor. La temperatura general de la cámara antes de la adición de la argamasa es aproximadamente la temperatura de calcinación para hacer seguro que la argamasa no se enfría por la cámara de presión. El vapor se suministra por un hervidor que opera a aproximadamente a 150° C. La presión dentro de la cámara se monitorea y se agrega vapor hasta que se alcanza la presión objetivo, se tapa según se necesite para mantener la presión. Esta presión se mantiene durante varios periodos para determinar el impacto del tiempo de tratamiento para ensayos a 40 psig de presión de vapor, estas presiones establecen las temperaturas mínimas de vapor dentro de la cámara que asume condiciones de vapor saturadas. Ya que la argamasa se calienta a 150° C por encima de esta temperatura el vapor se supercalienta a la temperatura de la argamasa.

Los resultados de estas pruebas se muestran adelante. Note que la Argamasa de Moldeo comercial No1 tratada tiene un rocío mucho mayor después de tratamiento.

También se investiga otro método de calcinación, este es una calcinación en bandeja desarrollado con yeso HP1 como se refiere al Ejemplo 1. En la bandeja de calcinación, 1 kg de polvo de yeso se rocía en un lecho fino en bandeja de panadería de 17 pulgadas X 11 pulgadas y se coloca en un horno a 140° C durante 6 horas. Las muestras tratadas se producen al agregar inmediatamente el material calcinado caliente en la bandeja no tratada a la cámara de tratamiento y tratar durante presiones y periodos de tiempo reportados.

La temperatura general de la cámara antes de la adición de la argamasa es aproximadamente la temperatura de calcinación para hacer seguro que la

argamasa no se enfría por la cámara de presión. El vapor se suministra por un hervidor que opera a aproximadamente a 150° C. La presión dentro de la cámara se monitorea y se agrega vapor hasta que se alcanza la presión objetivo, se tapa según se necesite para mantener la presión. Esta presión se mantiene durante

5 varios periodos de tiempo para determinar el impacto del tiempo de tratamiento para ensayos a 36 psig de presión de vapor, estas presiones establecen las temperaturas mínimas de vapor dentro de la cámara que asume condiciones de vapor saturadas. Ya que la argamasa está por encima de esta temperatura el vapor se supercalienta a la temperatura de la argamasa.

10

Se nota que cuando existe anhidrito soluble significativo presente entonces la temperatura de la argamasa se elevaría como una consecuencia de la conversión exotérmica de anhidrito soluble para el hemihidrato. La cámara se cierra mientras tiene lugar incremento de temperatura, la cámara y temperatura de la argamasa

15 se elevarían algo, pero solo como se espera de esta conversión química.

De forma similar, una calcinación de tanda se desarrolla en el aparato de caldera de escala de laboratorio al agregar yeso de alta pureza HP1 en la caldera precalentada durante 50 minutos mientras se mantiene una temperatura de 120°

20 C. La calcinación se le permite continuar durante un periodo adicional de 1 hora 10 minutos. Después de un total de 2 horas, la temperatura en la caldera empieza a elevarse rápidamente característicamente, indicando el final del ciclo de calcinación. Posteriormente, la caldera se descarga a 155°C. Aproximadamente 9 kg de argamasa se produce en la tanda. De nuevo, la tanda no tratada de material

25 calcinado se agrega a la cámara de tratamiento, todavía caliente del proceso de calcinación y tratado como se describe. La temperatura general de la cámara antes de la adición de la argamasa es aproximadamente 155° C para hacer seguro

que la argamasa no se enfría por la cámara de presión. El vapor se suministra por un hervidor que opera a aproximadamente a 150° C. La presión dentro de la cámara se monitorea y se agrega vapor hasta que se alcanza la presión objetivo, se tapa según se necesite para mantener la presión. Esta presión se mantiene durante 5 minutos a 53 psig de presión de vapor, estas presiones establecen las temperaturas mínimas de vapor dentro de la cámara que asume condiciones de vapor saturadas. Ya que la argamasa se calienta a 150° C está por encima de esta temperatura de vapor el vapor se supercalienta a la temperatura de la argamasa.

10 El efecto del Proceso de Calcinación en Resultados de Tratamiento

Proceso de Calcinación	Presión (psig)	Tiempo (min)	MB (%)	Agua Libre %	AII %	HH %	DH %	Otro %	Demanda de Agua de Prueba (mL/100g)	Rociado (pulgadas)
Argamasa de moldeo USG No 1	no tratado		4.43						75	11.5
Argamasa de moldeo USG No 1	40	10	4.09						75	13.5
Bandeja de calcinación	no tratado		1.10	0.00	75.27	13.92	2.54	8.27	86	7.6
Bandeja de calcinación	36	3	3.03	0.00	38.00	50.47	2.07	8.46	86	9.8
Hervidor de tanda	no tratado		5.26						93.5	7.5
Hervidor de tanda	53	5	5.75						93.5	9

Este proceso se espera que trabaje ventajosamente con argamasa producida por otros procesos de calcinación comúnmente utilizados para hacer la argamasa hemihidrato beta.

Ejemplo 5 Diferentes Análisis de Argamasa

Diferentes procesos de calcinación producen diferentes cantidades de anhidrito soluble y es bien conocido que el anhidrito soluble se convierte de nuevo al hemihidrato mediante la absorción de vapor de agua del aire a temperatura ambiente.

5

En este ejemplo tres calcinaciones de desulfoyeso (LDSG) se desarrollan a tres diferentes temperaturas de calcinación (160° C, 180° C, y 190° C) con el fin de incrementar el nivel de anhidrito soluble que se encontraría en la argamasa no tratada. Estas tres argamasas se tratan mediante este proceso novedoso para determinar el impacto general en la demanda de agua. La temperatura general de la cámara antes de la adición de la argamasa es aproximadamente la temperatura de calcinación para hacer seguro que la argamasa no se enfría por la cámara de presión. El vapor se suministra por un hervidor que opera a aproximadamente a 150° C. La presión dentro de la cámara se monitorea y se agrega vapor hasta que se alcanza la presión objetivo, se tapa según se necesite para mantener la presión. Esta presión se mantiene durante varios periodos de tiempo para determinar el impacto del tiempo de tratamiento para ensayos a aproximadamente 40, 58 y 65 psig de presión de vapor, estas presiones establecen las temperaturas mínimas de vapor dentro de la cámara que asume condiciones de vapor saturadas. Ya que la argamasa está por encima de esta temperatura el vapor se supercalienta a la temperatura de la argamasa.

25

Las calcinaciones se repiten utilizando yeso natural HP1. En este ejemplo se desarrollan dos calcinaciones en dos temperaturas diferentes de calcinación (155°C, y 170° C) con el fin de incrementar el nivel de anhidrito soluble que se encontraría en la argamasa no tratada. Estas dos argamasas se tratan mediante este proceso novedoso para determinar el impacto general en la demanda de

agua. La temperatura general de la cámara antes de la adición de la argamasa es aproximadamente la temperatura de calcinación para hacer seguro que la argamasa no se enfría por la cámara de presión. El vapor se suministra por un hervidor que opera a aproximadamente a 150° C. La presión dentro de la cámara se monitorea y se agrega vapor hasta que se alcanza la presión objetivo, se tapa según se necesite para mantener la presión. Esta presión se mantiene durante varios periodos de tiempo para determinar el impacto del tiempo de tratamiento para ensayos a 58 psig de presión de vapor, estas presiones establecen las temperaturas mínimas de vapor dentro de la cámara que asume condiciones de vapor saturadas. Ya que la argamasa está por encima de esta temperatura el vapor se supercalienta a la temperatura de la argamasa.

Los resultados de estos estudios se muestran adelante.

Temperatura de calcinación (grados C)	Presión (psig)	Tiempo (min)	Agua Libre %	Alil %	NH %	DH %	Otro %	WD (ml/100g)
LDSG 180	no tratado		0.85	0.00				91
LDSG 180	40	2						54
LDSG 180	no tratado	0	0.08	0.00				85
LDSG 180	40	1	0.06	0.00				65
LDSG 180	40	2						66.5
LDSG 180	65	1						59
LDSG 180	65	5						55.5
LDSG 190	no tratado	0	0.00	4.14				76
LDSG 190	40	1	0.13	0.23				65
LDSG 190	65	1						60
LDSG 190	65	5						55.5
HP1 155	no tratado		0.00	1.89	85.47	3.67	8.77	80
HP1 155	58	5	0.00	0.35	87.58	3.33	8.74	62
HP1 170	no tratado		0.00	8.64	78.56	4.05	10.55	76
HP1 170	58	5	0.38	0.00	85.50	3.32	11.19	59

Ejemplo 6 Respuesta a Propiedades de Solidificación y Acelerador

Una propiedad que es importante en el uso de hemihidrato beta es ser capaz de

solidificar la suspensión rápidamente. La aceleración del tiempo de solidificación se hace más comúnmente al agregar yeso finamente molido para actuar como cristales de semilla para disolver el hemihidrato. También se utilizan químicos aceleradores tal como sulfato de potasio pero frecuentemente resultan en otros problemas en aplicación como un resultado de alta solubilidad y capacidad de migrar a la superficie durante el secado.

Dos ejemplos de yesos calcinados se producen en el aparato de caldera continua de laboratorio descrito anteriormente utilizando LDSG y HPI. El LDSG se calcina a 175° C y the HP1 se calcina a 155°C. La temperatura general de la cámara antes de la adición de la argamasa es aproximadamente la temperatura de calcinación para hacer seguro que la argamasa no se enfría por la cámara de presión. El vapor se suministra por un hervidor que opera a aproximadamente a 150° C. La presión dentro de la cámara se monitorea y se agrega vapor hasta que se alcanza la presión objetivo, se tapa según se necesite para mantener la presión. Esta presión se mantiene durante varios periodos para determinar el impacto del tiempo de tratamiento para ensayos a aproximadamente 40-45 psi_g y 60 psi_g la presión de vapor, estas presiones establecen las temperaturas mínimas de vapor dentro de la cámara que asume condiciones de vapor saturadas. Ya que la argamasa está por encima de esta temperatura el vapor se supercalienta a la temperatura de la argamasa.

Se muestrean argamasas sin tratamiento así como también en varios niveles de tratamiento. Los tiempos de solidificación se miden en diferentes niveles de adición de acelerador de yeso molido para determinar qué tan efectivo es el yeso molido en la aceleración del tiempo de solidificación. La medición del tiempo de solidificación reportado se hace en el tiempo requerido para alcanzar 98% del

aumento de temperatura en la curva de hidratación cuando la suspensión solidificada. Todas las mediciones se hacen en la demanda de mezcla de agua que se indican.

5 Los resultados adelante muestran que el tiempo de solidificación para las muestras tratadas puede ser más lento de una cantidad marginal cuando se compara con muestras no tratadas equivalentes con adición de 0.3% de agente de dispersión sulfonato naftaleno (en peso de argamasa) pero esto se puede acomodar fácilmente con la adición de una fracción más acelerador de yeso
10 molido. Ejemplos previos han mostrado que el proceso de tratamiento reduce el contenido residual y no es sorprendente que alguna adición de yeso pueda ser necesaria para alcanzar un tiempo de solidificación equivalente.

Muestra	Uso de acelerador (g por mezcla de 400 g)	Demanda de de agua argamasa (ml/100g)	Demanda de agua de mezcla (ml/100g)	98% de tiempo establecido (seg)	% de hidratación en índice máximo de elevación
HP1-no tratado-0.3% en peso NS	0.0	81	73	1693	68.3
HP1-no tratado-0.3% en peso NS	1.4	81	73	786	67.4
HP1-no tratado-0.3% en peso NS	3.0	81	73	664	65.4
HP1-no tratado-0.3% en peso NS	4.5	81	73	692	71.2
HP1-tratado-140 seg 45psig	0.0	73	73	1827	71.3
HP1-tratado-140 seg 45psig	1.4	73	73	772	66.0
HP1-tratado-140 seg 45psig	3.0	73	73	726	68.5
HP1-tratado-140 seg 45psig	4.5	73	73	666	64.2
HP1-tratado 180 seg 40psig	0.0	58	58	1814	59.4
HP1-tratado 180 seg 40psig	4.5	58	58	959	54.1

15 También se puede hacer una comparación con un hemihidrato alfa típico, Hydrocal de USG, Chicago USA. Como puede parecer por el resultado en la siguiente tabla, un tiempo de solidificación de menos de 1000 segundos no se alcanza utilizando hemihidrato alfa aún con la adición significativa del acelerador.
20 El tiempo de solidificación se reduce a 1664 segundos al doblar el acelerador, pero agregar aún más acelerador no acorta el tiempo de solidificación

adicionalmente.

Se sabe que moler el hemihidrato alfa a un tamaño de partícula más fino ayudará a reducir el tiempo de solidificación pero como se puede ver a partir de los resultados adelante, aún con el molido de bolas del Hydrocal durante tres horas el tiempo de solidificación solo se reduce a 1400 segundos.

Muestra	Uso de acelerador (g per 400g mb)	Tiempo de molido con bola (hr)	Demanda de de agua argamasa (ml/100g)	Demanda de agua de mezcla (ml/100g)	98% de tiempo establecido (seg)	% de hidratación en índice máximo de elevación
HP1-tratado-140 seg 45psig	3.0	0	73	73	726	68.5
USG Hydrocal	0.0	0	40	68	2835	75.6
USG Hydrocal	0.9	0	40	68	1920	38.7
USG Hydrocal	2.0	0	40	68	1664	37.7
USG Hydrocal	3.0	0	40	68	1670	30.5
USG Hydrocal	0.7	0	40	66	1962	58.8
USG Hydrocal	0.7	1	40	66	1592	31.5
USG Hydrocal	0.7	2	40	66	1403	47.3
USG Hydrocal	0.7	3	40	66	1418	37.1

Para demostrar adicionalmente la ventaja del proceso de tratamiento adicional, se hace una comparación de las propiedades existentes de una mezcla de hemihidrato alfa y beta con la misma pureza y la demanda de agua de una argamasa tratada. Esta comparación desarrolla un índice diferente de mezcla con LDSG y HP1 para alcanzar una demanda de agua de mezcla efectiva que sería equivalente para tratar las muestras.

En un ejemplo, 325 g de argamasa beta HP1 no tratada (la demanda de agua 81 ml por 100 g) se mezcla con 75 g de USG Hydrocal (la demanda de agua 40 ml por 100 g), que resulta en un a mezcla de 81% beta, 19% alfa que mide la demanda de agua de 73 ml por 100 g. Estos resultados se comparan con un equivalente de 73 ml por 100 g de muestra tratada (140 seg 45 psi_g) muestra que

la mezcla tiende a solidificarse más lento y que el porcentaje de hidratación en el índice máximo de elevación también es menor. Note que para las muestras HP1 calcinadas, el índice de la argamasa tratada 98% de tiempo de hidratación a 98% de tiempo de hidratación no tratado no es más 112.5%, mientras que las mezclas de alfa /beta de la demanda de agua equivalente y el uso de acelerador muestran 98% de los tiempos de hidratación de la mezcla por ser tanto como 120.6% de la muestra no tratada.

En otro ejemplo, 160 g de argamasa beta no tratada (la demanda de agua 88 ml por 100 g) se mezcla con 228 g de Yeso Denscal B5 argamasa alfa (la demanda de agua 40 ml por 100 g) de Georgia-Pacific, Atlanta, GA, USA y 12 g de "Grow Lime" carbonato de calcio de All Treat Farms Ltd., Arthur, Ontario, Canadá, resulta en una mezcla de 40% beta, 60% alfa que mide la demanda de agua de 57 ml por 100 g. Se agrega carbonato de calcio para alcanzar una pureza de yeso de mezcla general equivalente para asegurar que las mezclas tratadas y mezcladas tendrían un equivalente de aumento de temperatura. Para la argamasa LDSG tratada solo 1 g de acelerador se necesita para alcanzar el equivalente 98% del tiempo de hidratación de aproximadamente 1200 segundos cuando alfa beta se mezcla con 4 g de acelerador. Para alcanzar el tiempo de solidificación requerido final de la mezcla alfa/beta inicia el proceso existente más temprano ya que tiene una solidificación mucho menor cerca al final de la hidratación. El índice de hidratación durante el proceso existente se puede medir al tomar la pendiente del aumento de la curva de hidratación de temperatura. La pendiente máxima del % de hidratación es 63.8 % para la argamasa tratada mientras solo un 49.6 % para la mezcla alfa/beta.

Muestra	Uso de acelerador (g por mezcla de 400 g)	Demanda de agua argamasa (ml/100g)	Demanda de agua de mezcla (ml/100g)	98% de Tiempo establecido (seg)	% de hidratación en índice máximo de elevación	(98% de tiempo establecido/ 98% de tiempo establecido de muestra no tratada equivalente)*100
HP1-tratado-140 seg 45psig	0.0	73	73	1827	71.3	107.9
HP1-tratado-140 seg 45psig	1.4	73	73	772	66.0	98.2
HP1-tratado-140 seg 45psig	3.0	73	73	726	68.5	109.3
HP1-tratado-140 seg 45psig	4.5	73	73	686	64.2	112.5
mezcla HP1 (325g no tratado/ 75g Hydrocal)	0.0	81/40	73	1965	65.1	116.1
mezcla HP1 (325g no tratado/ 75g Hydrocal)	1.4	81/40	73	912	64.1	116.0
mezcla HP1 (325g no tratado/ 75g Hydrocal)	3.0	81/40	73	777	65.6	117.0
mezcla HP1 (325g no tratado/ 75g Hydrocal)	4.5	81/40	73	714	55.5	120.6
LDSG-tratado 180 seg 60 psig	1	57	57	1282	63.8	
mezcla LDSG (160g no tratado/228 g B5 alfa/ 12 g CaCO3))	0	88/40	57	2280	58.1	
mezcla LDSG (160g no tratado/228 g B5 alfa/ 12 g CaCO3))	4	88/40	57	1154	49.6	

Ejemplo 7 Propiedades de resistencia compresiva

- 5
- Se sabe que rociar el hemihidrato con agua puede reducir la demanda de agua de una argamasa, aunque esto resulta en la producción de yeso en el hemihidrato. También se sabe que si el hemihidrato se calienta suficientemente durante la calcinación entonces algo del yeso se convierte a anhidrito insoluble que también reduce la demanda de agua de la argamasa. Mientras la reducción en la demanda
- 10
- de agua es ventajosa, se reconoce que el yeso y el anhidrito producido mediante estos procesos no pueden contribuir a la resistencia general de la argamasa solidificada al mismo grado como el hemihidrato que permanece. Las patentes previas relacionadas con tratamientos de argamasa post calcinación han discutido

este problema y ofrecen vías para reducir el impacto perjudicial de estos tratamientos en desarrollo de resistencia. La vía más común para reducir la demanda de agua es utilizar agentes de dispersión, tal como sulfonatos naftaleno condensados, para hacer la mezcla más fluida. Se sabe que estos materiales

5 tienen efecto mínimo en la resistencia del yeso solidificado seco.

Con el fin de probar el efecto de este tratamiento en la resistencia a la compresión, se desarrollan mediciones en cubos de 2 pulgadas hechos de argamasa no tratada TA (la demanda de agua 80 ml por 100 g) hecha con el índice de

10 argamasa de agua ajustada utilizando un agente de dispersión de sulfonato de naftaleno disponible comercialmente, Diloflo GS20; una solución de 40% de sólidos de GEO Specialty Chemicals Inc., Lafayette, IN, USA; comparado con argamasa similar tratada 60 psi_g 3 minutos TA de demanda de agua original 66 ml por 100 g como para esta invención. La demanda de agua de mezcla utilizada

15 para cubos solidificados es 68 ml por 100 g, con los pesos de cubo seco y resistencia a la compresión mostrada en la tabla adelante.

Se emprende el proceso de tratamiento para la argamasa frescamente calcinada producida del yeso natural TA se calcina en la caldera continua de laboratorio a

20 una temperatura de calcinación de 165°C, una vez de nuevo esto representa la temperatura de la argamasa. La temperatura general de la cámara antes de la adición de la argamasa es aproximadamente la temperatura de calcinación para hacer seguro que la argamasa no se enfría por la cámara de presión. El vapor se suministra por un hervidor que opera a aproximadamente a 150° C. La presión

25 dentro de la cámara se monitorea y se agrega vapor hasta que se alcanza la presión objetivo, se tapa según se necesite para mantener la presión. Esta presión se mantiene durante varios periodos de tiempo para determinar el impacto del

tiempo de tratamiento para ensayos a 60 psi_g de presión de vapor, estas presiones establecen las temperaturas mínimas de vapor dentro de la cámara que asume condiciones de vapor saturadas. Ya que la argamasa hecha a 165°C está por encima de esta temperatura el vapor se supercalienta a la temperatura de la argamasa.

Otro ejemplo que utiliza argamasa hecha de yeso HP1 altamente puro. El proceso de tratamiento se emprende para argamasa frescamente calcinada producida de yeso natural HP1 se calcina en la caldera continua de laboratorio a una temperatura de calcinación de 155°C, una vez de nuevo esto representa la temperatura de la argamasa. La temperatura general de la cámara antes de la adición de la argamasa es aproximadamente la temperatura de calcinación para hacer seguro que la argamasa no se enfría por la cámara de presión. El vapor se suministra por un hervidor que opera a aproximadamente a 150° C. La presión dentro de la cámara se monitorea y se agrega vapor hasta que se alcanza la presión objetivo, se tapa según se necesite para mantener la presión. Esta presión se mantiene durante varios periodos de tiempo para determinar el impacto del tiempo de tratamiento para ensayos a 60 psi_g de presión de vapor, estas presiones establecen las temperaturas mínimas de vapor dentro de la cámara que asume condiciones de vapor saturadas. Ya que la argamasa hecha a 155° C está por encima de esta temperatura el vapor se supercalienta a la temperatura de la argamasa.

Esta argamasa HP1 tiene la demanda de agua no tratada de 83 ml por 100 g pero se utiliza de nuevo en una mezcla de cubo con el índice de argamasa de agua ajustado utilizando el agente de dispersión de sulfonato de naftaleno disponible comercialmente, Disal GPS; un polvo sólido de Handy Químicos Ltd., Candiac,

Quebec, Canadá. La muestra para comparación de HP1 tratado etiquetado es una mezcla de 38% de muestra no tratada de 83 de demanda de agua y 62% de 3 minutos de 60 psi_g de muestra tratada de la demanda de agua 63 ml por 100 g. La demanda de agua de ambos cubos es de forma similar a 68 ml por 100 g.

5

En ambas comparaciones, la cantidad de acelerador se modifica ligeramente en el caso tratado para incluir más acelerador para normalizar el efecto del tiempo de solidificación sobre la resistencia.

Muestra	Acelerador % en peso de argamasa	Dispersante % en peso de argamasa	Peso seco (g)			Resistencia a la compresión (psi)		
			A	B	C	A	B	C
TA1-no tratado	0.32%	0.40%	144.5	145.6	145.3	2610	2905	2930
TA1-3 miento 60 psig tratado	0.44%	0	148.1	149.1	149	2970	2897	3015
HP1-no tratado	0.17%	0.38%	143.8	144.8		2568	2650	
HP1-62% 3 minutos 60 psig tratado/38% mezcla no tratada	0.22%	0	143.1	142.3		2433	2310	

10

Como se puede observar de estos resultados no existe efecto en la resistencia de los cubos a través del uso de este proceso de tratamiento.

Ejemplo 8 Ensayos de Planta con Equipo Piloto

15

Se desarrolla un ensayo de planta utilizando un diámetro a escala completa de 15 pies de caldera de producción continua para generar la argamasa no tratada.

Una corriente representativa de la argamasa exterior de la caldera se deriva del proceso de producción normal utilizando un diámetro de 6 pulgadas aislado del sistema de transporte de tornillo sin fin 30 RPM, para cargar una escala de ensayo de 20 kg de capacidad de la cámara de tratamiento. La temperatura medida de la argamasa antes de ingresar a la cámara de tratamiento es 139°C - 144°C que indica que enfriamiento mínimo tiene lugar. La cámara de tratamiento de escala de ensayo se diseña de forma similar al aparato de escala de laboratorio descrito, con 2 mitades de hemisferio, sello inflable, válvulas de bola, la parte superior y el fondo de una cámara cilíndrica con la entrada de muestra de argamasa no tratada ingresa a la cámara de la parte superior mientras se abre la válvula de la parte superior y se cierra la válvula de fondo. Durante un ciclo de tratamiento, ambas válvulas se cierran y se agrega vapor a la cámara de un hervidor industrial que tiene una presión de vapor máxima de 65 psi_g para una medición del tiempo de residencia del tratamiento. En este sistema, un regulador de presión se agrega entre la caldera y la entrada de suministro de vapor en la cámara de tratamiento para controlar exactamente la presión de vapor que se aplica. La cámara también se equipa con un indicador del nivel de llenado para ser utilizado para indicar una cantidad de carga completa de argamasa en la cámara con el fin de mantener un volumen reproducible de argamasa de un tratamiento al siguiente. Los resultados del ensayo se incluyen adelante.

La materia prima de yeso utilizada es equivalente al yeso natural descrito como HP1 en el Ejemplo 1. La temperatura de calcinación de la caldera es 147° C, operando un índice de producción de argamasa continuo típico de 30 toneladas

por hora. La argamasa se utiliza fresca en una temperatura muy cercana por encima a la temperatura de calcinación. La temperatura general de la cámara antes de la adición de la argamasa es aproximadamente la temperatura de calcinación para hacer seguro que la argamasa no se enfría por la cámara de presión. El vapor se suministra por un hervidor 40 HP al operar en aproximadamente 160° C con un regulador de presión para dar la presión de vapor deseada. La presión dentro de la cámara se monitorea y se agrega vapor cuando está disponible de la caldera a través del regulador. Esta presión se mantiene durante varios periodos de tiempo para determinar el impacto del tiempo de tratamiento para ensayos a 28 psi_g, aproximadamente 40 psi_g y aproximadamente 60 psi_g de presión de vapor, estas presiones establecen las temperaturas mínimas de vapor dentro de la cámara que asume condiciones de vapor saturadas. Ya que la argamasa se hace a 147°C luego del tratamiento hecho a 28 psi_g y 40 psi_g que resulta en una temperatura de la argamasa por encima a la temperatura del vapor y el vapor se podría supercalentar a la temperatura de la argamasa. Sin embargo, el tratamiento hecho a aproximadamente 60 psi_g resultaría en la argamasa que ha sido calentada por el vapor a aproximadamente a 153° C cuando alguna condensación tiene lugar en la argamasa.

Calcinación de Yeso Temp (deg C)	Presión (psig)	Tiempo (seg)	MB (%)	Agua Libre %	AIII %	HH %	DH %	Otro %	WD (ml/100g)
147	no tratado	0	5.91	0.00	8.05	83.47	3.65	6.83	77
147	28	30	5.92	0.00	3.34	86.17	3.57	6.92	77
147	28	60	5.79	0.00	3.89	85.93	2.08	8.10	76
147	28	120	5.93	0.00	3.54	85.53	3.90	7.04	74
147	28	180	5.96	0.00	2.64	88.17	3.37	5.82	68
147	28	300	5.87	0.00	1.34	88.53	2.99	7.14	65
147	40	180	5.88	0.00	3.12	86.90	2.87	7.12	66
147	40	300	5.89	0.00	3.37	88.40	2.38	5.85	61
147	no tratado	0	5.85	0.00	3.30	85.80	3.32	7.58	78
147	42	120	5.88	0.00	3.62	84.59	3.36	8.42	67
147	42	300	5.72	0.00	3.66	84.89	3.97	7.58	60
147	60	30	5.72	0.00	3.52	84.09	3.88	8.51	67
147	60	60	5.69	0.00	4.00	85.07	3.20	7.73	65
147	62	120	5.81	0.00	2.76	86.45	3.35	7.44	59
147	63	180	5.68	0.00	3.83	85.41	2.92	7.84	58
147	63	300	5.69	0.00	3.14	85.72	2.99	8.15	57
147	62	600	5.69	0.00	0.68	88.33	3.16	7.83	55
147	40	90	5.76	0.00	3.62	85.61	2.38	8.39	69

Resultados similares de laboratorio del Ejemplo 1 y 3, con grados incrementados del proceso de tratamiento aplicado (presión o tiempo de tratamiento), se reduce la demanda de agua de la argamasa inicial no tratada. La tendencia del contenido de anhidrito soluble reducido y yeso residual reducido se observa en muchos casos.

REIVINDICACIONES

Reivindicamos:

5

1. Un proceso para tratar hemihidrato de sulfato de calcio beta que comprende:

10

- a. exponer el hemihidrato de sulfato de calcio beta a vapor a una presión por encima de la presión atmosférica.

15

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la etapa a) comprende:
 - i. proporcionar el hemihidrato de sulfato de calcio beta a una cámara de presión; y
 - ii. proporcionar vapor a la cámara de presión para alcanzar la presión.

20

3. El proceso de la reivindicación 2, que comprende adicionalmente:

25

- iii. mantener la presión en la cámara por encima de la presión atmosférica durante un tiempo de residencia de por lo menos 5 segundos.
4. El proceso de la reivindicación 3, en donde el hemihidrato de sulfato de calcio beta se suministra a la cámara de presión en una temperatura de argamasa inicial, y el vapor se suministra a la cámara de presión en una temperatura de vapor inicial, y el método comprende adicionalmente:

iv. seleccionar la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia de tal manera que durante el proceso, menos de 2% del hemihidrato de sulfato de calcio beta se convierte a anhidrito de sulfato de calcio y la demanda de agua del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce por lo menos 3%.

5. El proceso de la reivindicación 4, que comprende adicionalmente:

v. liberar la presión y enfriar el hemihidrato de sulfato de calcio beta a una temperatura por encima de 60° C;

en donde la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se seleccionan adicionalmente de tal manera que durante las etapa v), menos de 2% del hemihidrato de sulfato de calcio beta se convierte a dihidrato de sulfato de calcio.

6. El proceso de la reivindicación 4, en donde la temperatura de argamasa inicial está entre 60° C y 200° C, la temperatura de vapor inicial está entre 100° C y 200° C, la presión está entre 0.1 psi_g y 210 psi_g, y el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

7. El proceso de la reivindicación 4, en donde la temperatura de argamasa inicial está entre 120° C y 190° C, la temperatura de vapor inicial está entre 115° C y 195° C, la presión está entre 10 psi_g y 200 psi_g, y el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

8. El proceso de la reivindicación 4, en donde la cámara de presión se calienta a una temperatura de cámara, y el vapor se calienta en la cámara de presión a una temperatura final mayor que la temperatura inicial, y el método comprende adicionalmente seleccionar la temperatura de la cámara de tal manera que durante el proceso, menos de 2% del hemihidrato de sulfato de calcio beta se convierte a anhidrito de sulfato de calcio, y la demanda de agua del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce por lo menos 3%.

9. El proceso de la reivindicación 8, en donde la temperatura de la cámara está entre 115° C y 200 ° C, la temperatura de argamasa inicial está entre 60° C y 200 ° C, la temperatura de vapor inicial está entre 100° C y 115° C, la temperatura de vapor final está entre 115° C y 200° C, la presión está entre 0.1 psi_g y 210 psi_g, y el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

10. El proceso de la reivindicación 2, en donde el vapor tiene una temperatura de punto de rocío en la presión, y el vapor se suministra a la cámara de presión en una temperatura de vapor inicial dentro de +/- 5° C de la temperatura de punto de rocío.

11. El proceso de la reivindicación 2, en donde el vapor tiene una temperatura de punto de rocío en la presión, y el vapor se suministra a la cámara de presión en una temperatura inicial menor que la temperatura de punto de rocío, y se calienta en la cámara de presión a una temperatura de vapor final dentro de +/- 5° C de la temperatura de punto de rocío.

12. El proceso de la reivindicación 2, en donde El vapor se suministra en una temperatura de vapor inicial de entre 100° C y 200° C.

13. El proceso de la reivindicación 2, en donde el vapor tiene una temperatura de punto de rocío en la presión, y el hemihidrato de sulfato de calcio beta se suministra a la cámara de presión en una temperatura de argamasa dentro de +/- 5° C de la temperatura de punto de rocío.

14. El proceso de la reivindicación 1, en donde la presión está entre 0.1 psi_g y 210 psi_g.

15. El proceso de la reivindicación 1, en donde la presión está entre 10 psi_g y 200 psi_g.

16. El proceso de la reivindicación 3, en donde tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

17. El proceso de la reivindicación 3, en donde el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 600 segundos.

18. El proceso de la reivindicación 4, en donde la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se seleccionan adicionalmente de tal manera que un contenido de yeso residual del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce durante el proceso.

19. El proceso de la reivindicación 4, en donde la temperatura de argamasa

inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se seleccionan adicionalmente de tal manera que el contenido de anhídrido soluble del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce durante el proceso.

5

20. El proceso de la reivindicación 3, en donde durante la etapa iii) se proporciona vapor adicional a la cámara de presión.

21. El proceso de la reivindicación 3, en donde durante las etapas i) a iii) la cámara de presión se calienta.

10

22. El proceso de la reivindicación 4, que comprende adicionalmente seleccionar la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia de tal manera que durante el proceso, el tiempo de solidificación del hemihidrato de sulfato de calcio beta se incrementa en no más de 15%.

15

23. Un proceso para utilizar el producto del proceso de la reivindicación 1, que comprende mezclar el hemihidrato de sulfato de calcio con agua para formar una suspensión vertible.

20

24. El proceso de la reivindicación 23, en donde 10 partes del hemihidrato de sulfato de calcio se mezclan con menos de 7.5 partes de agua en peso para formar la suspensión vertible.

25

25. Un producto cuando se hace por el proceso de la reivindicación 1.

26. Un producto de cartón de yeso cuando se hace por el proceso de la reivindicación 1.

27. Una argamasa cuando se hace por el proceso de la reivindicación 1.

5

28. Un proceso para tratar hemihidrato de sulfato de calcio beta que comprende:

a. proporcionar una cantidad de sulfato de calcio beta a una cámara de presión en una temperatura de argamasa inicial; y

10

b. proporcionar vapor en una temperatura de vapor inicial a la cámara de presión para alcanzar una presión por encima de la presión atmosférica en la cámara de presión;

15

en donde la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, y presión se seleccionan de tal manera que durante las etapas a) y b) menos de 2% del hemihidrato de sulfato de calcio beta se convierte a anhidrito de sulfato de calcio, y la demanda de agua del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce por lo menos 3%.

20

29. El proceso de la reivindicación 28, que comprende adicionalmente:

c. mantener la presión en la cámara por encima de la presión atmosférica durante un tiempo de residencia.

25

30. El proceso de la reivindicación 29, que comprende adicionalmente:

d. liberar la presión y enfriar el hemihidrato de sulfato de calcio beta por debajo de 60° C;

5 en donde la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, y presión se seleccionan adicionalmente de tal manera que, durante etapa d), menos de 2% del sulfato de calcio beta se convierte a dihidrato de sulfato de calcio.

10 31. El proceso de la reivindicación 29, en donde la temperatura de argamasa inicial está entre 60° C y 200° C, la temperatura de vapor inicial está entre 100° C y 200° C, la presión está entre 0.1 psi_g y 210 psi_g, y el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

15 32. El proceso de la reivindicación 29, en donde la cámara de presión se calienta, y el vapor se calienta en la cámara de presión a una temperatura de vapor final mayor que la temperatura de vapor inicial.

20 33. El proceso de la reivindicación 32, en donde la temperatura de argamasa inicial está entre 100 ° C y 200 ° C, la temperatura de vapor inicial está entre 100° C y 115 ° C, la temperatura de vapor final está entre 115° C y 200° C, la presión está entre 0.1 psi_g y 210 psi_g, y el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

25 34. El proceso de la reivindicación 29, en donde la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se seleccionan adicionalmente de tal manera que un contenido de yeso

residual del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce durante el proceso.

35. El proceso de la reivindicación 29, en donde la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se seleccionan adicionalmente de tal manera que un contenido de anhidrito soluble del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce durante el proceso.

36. Un producto cuando se hace por el proceso de la reivindicación 28.

37. Un producto de cartón de yeso cuando se hace por el proceso de la reivindicación 28.

38. Una argamasa cuando se hace por el proceso de la reivindicación 28.

39. Un proceso para tratar hemihidrato de sulfato de calcio beta que comprende:

a. proporcionar una cantidad de sulfato de calcio beta a una cámara de presión en una temperatura de entre 120° C y 190° C;

b. proporcionar vapor en una temperatura de entre 115 ° C y 195° C a una cámara de presión para alcanzar una presión de entre 10 psi_g y 200 psi_g en la cámara de presión; y

c. mantener la presión en la cámara de presión entre 10 psi_g y 200 psi_g entre 5

y 900 segundos.

40. Un producto cuando se hace por el proceso de la reivindicación 39.

5 41. Un producto de cartón de yeso cuando se hace por el proceso de la reivindicación 39.

42. Una argamasa cuando se hace por el proceso de la reivindicación 39.

REIVINDICACIONES CORREGIDAS

recibidas por la Oficina Internacional en

09 de Junio de 2008 (09.06.2008)

5 **Reivindicamos:**

1. Un proceso para tratar hemihidrato de sulfato de calcio beta que comprende:

10 a. exponer el hemihidrato de sulfato de calcio beta a vapor a una presión por encima de la presión atmosférica.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la etapa a) comprende:

15 i. proporcionar el hemihidrato de sulfato de calcio beta a una cámara de presión; y

ii. proporcionar vapor a la cámara de presión para alcanzar la presión.

3. El proceso de la reivindicación 2, que comprende adicionalmente:

20

iii. mantener la presión en la cámara por encima de la presión atmosférica durante un tiempo de residencia de por lo menos 5 segundos.

4. El proceso de la reivindicación 3, en donde el hemihidrato de sulfato de calcio beta se suministra a la cámara de presión en una temperatura de
25 argamasa inicial, y el vapor se suministra a la cámara de presión en una temperatura de vapor inicial, y el método comprende adicionalmente:

iv. seleccionar la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia de tal manera que durante el proceso, menos de 2% del hemihidrato de sulfato de calcio beta se convierte a anhidrito de sulfato de calcio y la demanda de agua del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce por lo menos 3%.

5. El proceso de la reivindicación 4, que comprende adicionalmente:

v. liberar la presión y enfriar el hemihidrato de sulfato de calcio beta a una temperatura por debajo de 60° C;

en donde la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se seleccionan adicionalmente de tal manera que durante la etapa v), menos de 2% del hemihidrato de sulfato de calcio beta se convierte a dihidrato de sulfato de calcio,

6. El proceso de la reivindicación 4, en donde la temperatura de argamasa inicial está entre 60° C y 200° C, la temperatura de vapor inicial está entre 100° C y 200° C, la presión está entre 0.1 psi_g y 210 psi_g, y el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

7. El proceso de la reivindicación 4, en donde la temperatura de argamasa inicial está entre 120° C y 190° C, la temperatura de vapor inicial está entre 115° C y 195° C, la presión está entre 10 psi_g y 200 psi_g, y el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

8. El proceso de la reivindicación 4, en donde la cámara de presión se calienta a una temperatura de cámara, y el vapor se calienta en la cámara de presión a una temperatura final mayor que la temperatura inicial, y el método comprende adicionalmente seleccionar la temperatura de la cámara de tal manera que durante el proceso, menos de 2% del hemihidrato de sulfato de calcio beta se convierte a anhidrito de sulfato de calcio, y la demanda de agua del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce por lo menos 3%.

10 9. El proceso de la reivindicación 8, en donde la temperatura de la cámara está entre 115 ° C y 200 ° C, la temperatura de argamasa inicial está entre 60 ° C y 200 ° C, la temperatura de vapor inicial está entre 100° C y 115° C, la temperatura de vapor final está entre 115° C y 200° C, la presión está entre 0.1 psi_g y 210 psi_g, y el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

10. El proceso de la reivindicación 2, en donde el vapor tiene una temperatura de punto de rocío en la presión, y el vapor se suministra a la cámara de presión en una temperatura de vapor inicial dentro de +/- 5° C de la temperatura de punto de rocío.

11. El proceso de la reivindicación 2, en donde el vapor tiene una temperatura de punto de rocío en la presión, y el vapor se suministra a la cámara de presión en una temperatura inicial menor que la temperatura de punto de rocío, y se calienta la cámara de presión en una temperatura de vapor final dentro de +/- 5° C de la temperatura de punto de rocío.

12. El proceso de la reivindicación 2, en donde El vapor se suministra en una temperatura de vapor inicial de entre 100° C y 200° C.

13. El proceso de la reivindicación 2, en donde el vapor tiene una temperatura de punto de rocío en la presión, y el hemihidrato de sulfato de calcio beta se suministra a la cámara de presión en una temperatura de argamasa dentro de +/- 5° C de la temperatura de punto de rocío.

14. El proceso de la reivindicación 1, en donde la presión está entre 0.1 psi y 210 psi_g.

15. El proceso de la reivindicación 1, en donde la presión está entre 10 psi_g y 200 psi_g.

16. El proceso de la reivindicación 3, en donde tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

17. El proceso de la reivindicación 3, en donde el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 600 segundos.

18. El proceso de la reivindicación 4, en donde la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se seleccionan adicionalmente de tal manera que un contenido de yeso residual del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce durante el proceso.

19. El proceso de la reivindicación 4, en donde la temperatura de argamasa

inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se seleccionan adicionalmente de tal manera que el contenido de anhídrido soluble del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce durante el proceso.

5

20. El proceso de la reivindicación 3, en donde durante la etapa iii) se proporciona vapor adicional en una cámara de presión.

10

21. El proceso de la reivindicación 3, en donde durante las etapas i) a iii) la cámara de presión se calienta.

15

22. El proceso de la reivindicación 4, que comprende adicionalmente seleccionar la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia de tal manera que durante el proceso, el tiempo de solidificación del hemihidrato de sulfato de calcio beta se incrementa en no más de 15%.

20

23. Un proceso para utilizar el producto del proceso de la reivindicación 1, que comprende mezclar el hemihidrato de sulfato de calcio con agua para formar una suspensión vertible.

25

24. El proceso de la reivindicación 23, en donde 10 partes del hemihidrato de sulfato de calcio se mezclan con menos de 7.5 partes de agua en peso para formar la suspensión vertible.

25. Un producto cuando se hace por el proceso de la reivindicación 1.

26. Un producto de cartón de yeso cuando se hace por el proceso de la reivindicación 1.

27. Una suspensión acuosa que comprende hemihidrato de sulfato de calcio cuando se hace por el proceso de la reivindicación 1.

28. Un proceso para tratar hemihidrato de sulfato de calcio beta que comprende:

10 a. proporcionar una cantidad de sulfato de calcio beta a una cámara de presión en una temperatura de argamasa inicial; y

b. proporcionar vapor en una temperatura de vapor inicial a la cámara de presión para alcanzar una presión por encima de la presión atmosférica en la cámara de presión;

en donde la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, y presión se seleccionan de tal manera que durante las etapas a) y b) menos de 2% del hemihidrato de sulfato de calcio beta se convierte a anhidrito de sulfato de calcio, y la demanda de agua del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce por lo menos 3%.

29. El proceso de la reivindicación 28, que comprende adicionalmente:

25 c. mantener la presión en la cámara por encima de la presión atmosférica durante un tiempo de residencia.

30. El proceso de la reivindicación 29, que comprende adicionalmente:

- d. liberar la presión y enfriar el hemihidrato de sulfato de calcio beta por debajo de 60° C;

5

en donde la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, y presión se seleccionan adicionalmente de tal manera que, durante etapa d), menos de 2% del sulfato de calcio beta se convierte a dihidrato de sulfato de calcio.

10

31. El proceso de la reivindicación 29, en donde la temperatura de argamasa inicial está entre 60° C y 200° C, la temperatura de vapor inicial está entre 100° C y 200° C, la presión está entre 0.1 psi_g y 210 psi_g, y el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

15

32. El proceso de la reivindicación 29, en donde la cámara de presión se calienta, y el vapor se calienta en la cámara de presión a una temperatura de vapor final mayor que la temperatura de vapor inicial.

20

33. El proceso de la reivindicación 32, en donde la temperatura de argamasa inicial está entre 100 ° C y 200 ° C, la temperatura de vapor inicial está entre 100° C y 115 ° C, la temperatura de vapor final está entre 115° C y 200° C, la presión está entre 0.1 psi_g y 210 psi_g, y el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

25

34. El proceso de la reivindicación 29, en donde la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se

seleccionan adicionalmente de tal manera que un contenido de yeso residual del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce durante el proceso.

- 5 35. El proceso de la reivindicación 29, en donde la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se seleccionan adicionalmente de tal manera que contenido de anhídrido soluble del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce durante el proceso.

10

36. Un hemidrato de sulfato de calcio cuando se hace por el proceso de la reivindicación 28.

15

37. Un producto de cartón de yeso cuando se hace por el proceso de la reivindicación 28.

38. Una suspensión acuosa que comprende un hemidrato de sulfato de calcio cuando se hace por el proceso de la reivindicación 28.

- 20 39. Un proceso para tratar hemihidrato de sulfato de calcio beta que comprende:

- a. proporcionar una cantidad de sulfato de calcio beta a una cámara de presión en una temperatura de entre 120° C y 190° C;

25

- b. proporcionar vapor en una temperatura de entre 115° C y 195° C en una cámara de presión para alcanzar a presión de entre 10 psi_g y 200 psi_g en la

cámara de presión; y

- c. mantener la presión en la cámara de presión entre 10 psi_g y 200 psi_g entre 5 y 900 segundos.

5

- 40. Un hemidrato de sulfato de calcio cuando se hace por el proceso de la reivindicación 39.

10

- 41. Un producto de cartón de yeso cuando se hace por el proceso de la reivindicación 39.

- 42. Una suspensión acuosa que comprende un hemidrato de sulfato de calcio cuando se hace por el proceso de la reivindicación 39.

15

- 43. Un proceso para elaborar un producto de yeso que comprende

- a. exponer el hemihidrato de sulfato de calcio beta a vapor a una presión por encima de la presión atmosférica;

20

- b. después de exposición, mezclar el hemihidrato de sulfato de calcio expuesto con agua para formar una suspensión vertible;

- c. aplicar la suspensión vertible a por lo menos una superficie;

25

- d. permitir que la suspensión vertible se solidifique para formar una suspensión solidificada; y

e. secar la suspensión solidificada para formar el producto de yeso.

44. El proceso de la reivindicación 43, en donde la etapa c) comprende por lo menos vertir la suspensión en un molde, colocar la suspensión entre las láminas, vertir la suspensión sobre un piso, y bombear y rociar la suspensión.

45. El proceso de la reivindicación 43, en donde en la etapa b) comprende mezclar 10 partes del hemihidrato de sulfato de calcio expuesto con menos 7.5 partes de agua en peso.

46. El proceso de la reivindicación 43, en donde el producto de yeso se selecciona del grupo que consiste de cartones de fibra, cartones de pared, composiciones de revestimiento, cartones de techo, cartones de piso, cartones de láminas exteriores, bloques de yeso, tejas, argamasas de pared de alta resistencia, paneles de yeso reforzados con vidrio, moldes de cerámica, estatuas, argamasas de moldeo, argamasas para elaborar patrones, moldes arquitectónicos, argamasas de pieza fundida, argamasas para ingeniería, gránulos absorbentes, cementos de compactación de minas y gomeo.

47. El proceso de la reivindicación 43, en donde la etapa a) comprende:

i. proporcionar el hemihidrato de sulfato de calcio beta a una cámara de presión; y

ii. proporcionar vapor a la cámara de presión para alcanzar la presión;

48. El proceso de la reivindicación 47, que comprende adicionalmente:

iii. mantener la presión en la cámara de presión por encima de la cámara de presión atmosférica durante un tiempo de residencia de por lo menos 5 segundos.

49. El proceso de la reivindicación 48, en donde el hemihidrato de sulfato de calcio beta se suministra a la cámara de presión en una temperatura de argamasa inicial, y el vapor se suministra a la cámara de presión en una temperatura de vapor inicial, y el método comprende adicionalmente:

iv. seleccionar la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia de tal manera que durante el proceso, menos de 2% del hemihidrato de sulfato de calcio beta se convierte a anhidrito de sulfato de calcio y la demanda de agua del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce por lo menos 3%.

50. El proceso de la reivindicación 49, que comprende adicionalmente:

v. liberar la presión y enfriar el hemihidrato de sulfato de calcio beta en una temperatura por debajo de 60° C;

en donde la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se seleccionan adicionalmente de tal manera que durante las etapa v), menos de 2% del hemihidrato de sulfato de calcio beta se convierte a dihidrato de sulfato de calcio.

51. El proceso de la reivindicación 49, en donde la temperatura de argamasa inicial está entre 60° C y 200° C, la temperatura de vapor inicial está entre 100° C y 200° C, la presión está entre 0.1 psi_g y 210 psi_g, y el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

52. El proceso de la reivindicación 49, en donde la temperatura de argamasa inicial está entre 120° C y 190° C, la temperatura de vapor inicial está entre 115° C y 195° C, la presión está entre 10 psi_g y 200 psi_g, y el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

53. El proceso de la reivindicación 49, en donde la cámara de presión se calienta a una temperatura de cámara, y el vapor se calienta en la cámara de presión a una temperatura final mayor que la temperatura inicial, y el método comprende adicionalmente seleccionar la temperatura de la cámara de tal manera que durante la etapa a, menos de 2% del hemihidrato de sulfato de calcio beta se convierte a anhidrito de sulfato de calcio, y la demanda de agua del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce por lo menos 3%.

54. El proceso de la reivindicación 53, en donde la temperatura de la cámara está entre 115° C y 200 ° C, la temperatura de argamasa inicial está entre 60° C y 200 ° C, la temperatura de vapor inicial está entre 100° C y 115° C, la temperatura de vapor final está entre 115° C y 200° C, la presión está entre 0.1 psi_g y 210 psi_g, y el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

55. El proceso de la reivindicación 47, en donde el vapor tiene una temperatura de punto de rocío en la presión, y el vapor se suministra a la cámara de presión en una temperatura de vapor inicial dentro de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ de la temperatura de punto de rocío.

5

56. El proceso de la reivindicación 47, en donde el vapor tiene una temperatura de punto de rocío en la presión, y el vapor se suministra a la cámara de presión en una temperatura inicial menor que la temperatura de punto de rocío, y se calienta en la cámara de presión a una temperatura de vapor final dentro de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ de la temperatura de punto de rocío.

10

57. El proceso de la reivindicación 47, en donde El vapor se suministra en una temperatura de vapor inicial de entre 100°C y 200°C .

15 58. El proceso de la reivindicación 47, en donde el vapor tiene una temperatura de punto de rocío en la presión, y el hemihidrato de sulfato de calcio beta se suministra a la cámara de presión en una temperatura de argamasa dentro de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ de la temperatura de punto de rocío.

20 59. El proceso de la reivindicación 43, en donde la presión está entre 0.1 psi_g y 210 psi_g .

60. El proceso de la reivindicación 43, en donde la presión está entre 10 psi_g y 200 psi_g .

25

61. El proceso de la reivindicación 48, en donde tiempo de residencia está entre 5 segundos y 900 segundos.

62. El proceso de la reivindicación 48, en donde el tiempo de residencia está entre 5 segundos y 600 segundos.
- 5 63. El proceso de la reivindicación 49, en donde la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se seleccionan adicionalmente de tal manera que un contenido de yeso residual del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce durante la etapa a.
- 10 64. El proceso de la reivindicación 49, en donde la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia se seleccionan adicionalmente de tal manera que el contenido de anhídrido soluble del hemihidrato de sulfato de calcio beta se reduce durante la etapa a.
- 15 65. El proceso de la reivindicación 48, en donde durante la etapa iii) se proporciona vapor adicional a la cámara de presión.
- 20 66. El proceso de la reivindicación 48, en donde durante las etapas i) a iii) la cámara de presión se calienta.
- 25 67. El proceso de la reivindicación 49, que comprende adicionalmente seleccionar la temperatura de argamasa inicial, temperatura de vapor inicial, presión, y tiempo de residencia de tal manera que durante el proceso, el tiempo de solidificación del hemihidrato de sulfato de calcio beta se incrementa en no más de 15%.

68. Un proceso para elaborar un producto de yeso que comprende

5 a. exponer el hemihidrato de sulfato de calcio beta a vapor a una presión por encima de la presión atmosférica de acuerdo con el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-24;

b. después de exposición, mezclar el hemihidrato de sulfato de calcio expuesto con agua para formar una suspensión vertible;

10

c. aplicar la suspensión vertible a por lo menos una superficie;

d. permitir que la suspensión vertible se solidifique para formar una suspensión solidificada; y

15

e. secar la suspensión solidificada para formar el producto de yeso.

PROCESO DE TRATAMIENTO DE HEMIHDRATO DE SULFATO DE CALCIO

Resumen

- 5 Se describe un proceso para tratar hemihidrato de sulfato de calcio beta. El proceso comprende exponer el hemihidrato de sulfato de calcio beta a vapor a una presión por encima de la presión atmosférica.

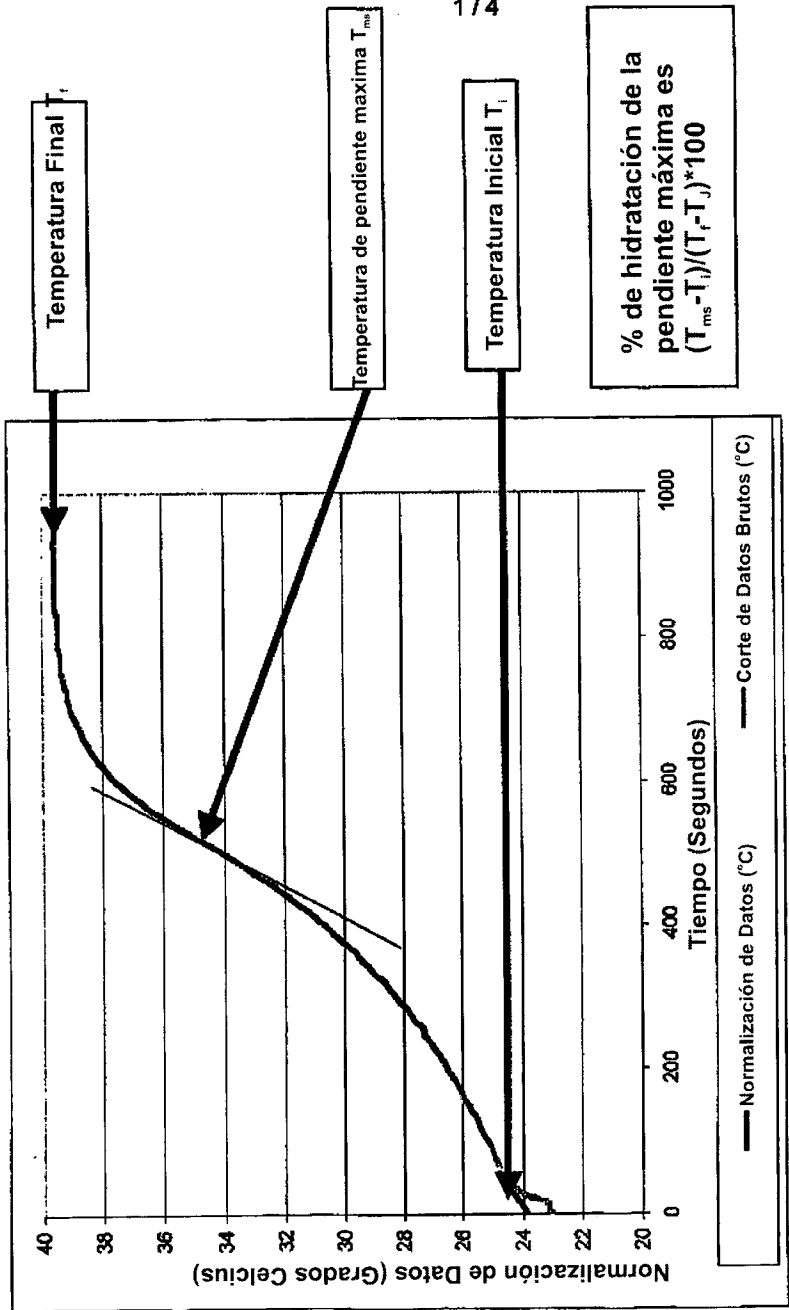


Figura 1

2/4

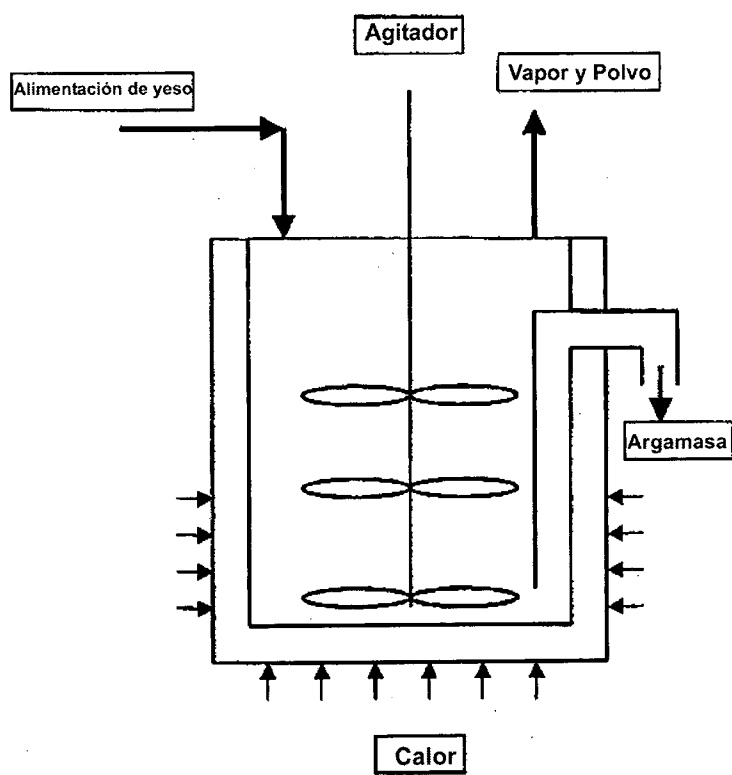


Figura 2

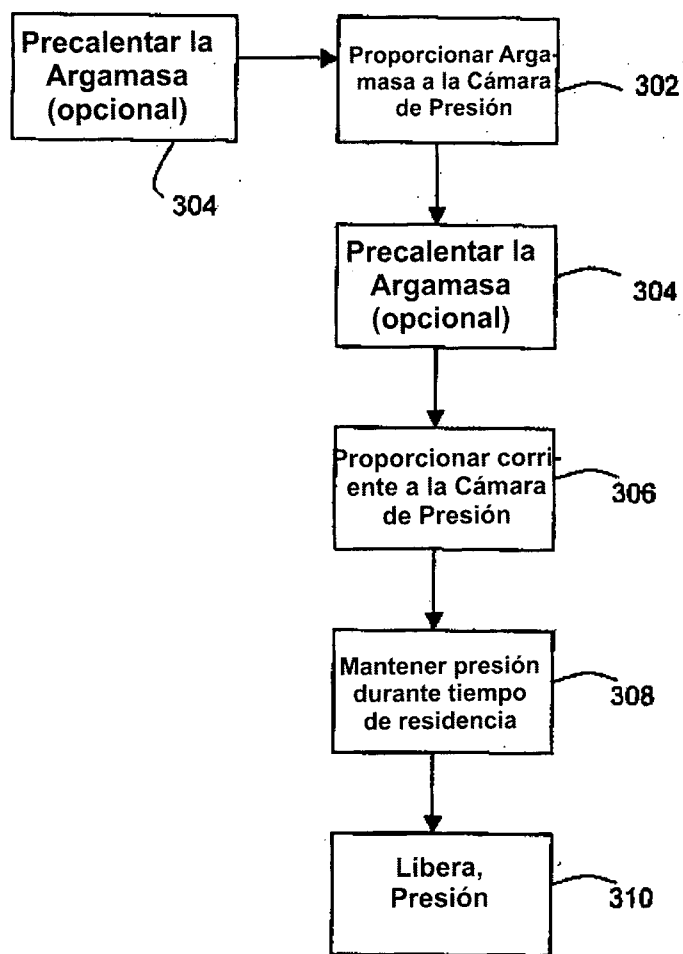


FIGURA 3

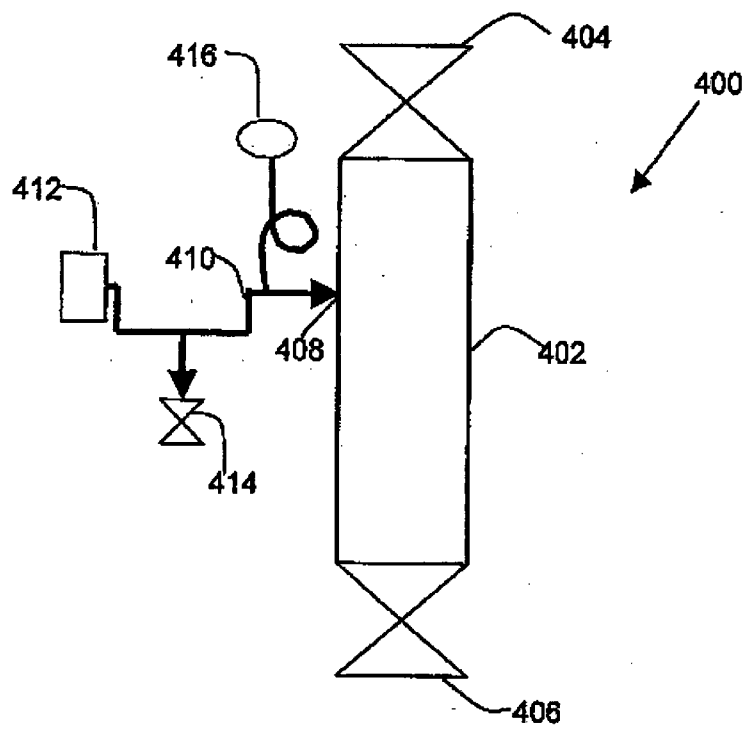


FIGURA 4

HOJA SUSTITUTA (REGLA 26)

192

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2007/002300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: <i>C04B 11/02</i> (2006.01) , <i>C04B 11/028</i> (2006.01) , <i>C04B 40/00</i> (2006.01) , <i>B32B 13/08</i> (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: C04B, B32B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Google		
Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used) Canadian Patent Database (CPD), Delphion (Derwent), SCOPUS steam, water demand, consistency, calcined gypsum, stacco, beta hemihydrate, beta calcium sulfate hemihydrate, beta calcium sulphate		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US2005/0152827 (Bold) 14 July 2005 (14-07-2005) whole document	23-27, 36-38, and 40-42 1-42
X A	US4238445 (Stone) 09 December 1980 (09-12-1980) whole document	23-27, 36-38, and 40-42 1-42
X A	US4201595 (O'Neill) 06 May 1980 (06-05-1980) whole document	23-27, 36-38, and 40-42 1-42
A	WO82/03379 (Bounini) 14 October 1982 (14-10-1982)	1-42
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 12 March 2008 (12-03-2008)	Date of mailing of the international search report 11 April 2008 (11-04-2008)	
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 001-819-953-2476	Authorized officer Brenda Zhang 819- 934-1348	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CA2007/002300

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
US 2005152827A1	14-07-2005	AT 336471T	15-09-2006
		CN 1654399A	17-08-2005
		DE 60307659D1	28-09-2006
		DE 60307659T2	04-10-2007
		EP 1547984A1	29-06-2005
		EP 1547984B1	16-08-2006
		ES 2271506T3	16-04-2007
		KR 20050062445A	23-06-2005
		PL 371820A1	27-06-2005
		ZA 7904685A	24-09-1980
US 4238445A	09-12-1980	AU 539446B2	27-09-1984
		AU 5978180A	15-01-1981
		CA 1150039A1	19-07-1983
		GB 2053178A	04-02-1981
		GB 2053178B	05-05-1983
		GB 2120112A	30-11-1983
		GB 2120112B	23-05-1984
		IE 49492B1	16-10-1985
		IE 49493B1	16-10-1985
		IE 801373L	02-01-1981
		IE 841978L	02-01-1981
		JP 1141136C	24-03-1983
		JP 56022664A	03-03-1981
		JP 57032014B	08-07-1982
US 4201595A	06-05-1980	AR 214562A1	29-06-1979
		AT 180778A	15-05-1985
		AT 283483A	15-03-1985
		AT 377502B	25-03-1985
		AT 378949B	25-10-1985
		AT 379345B	27-12-1985
		AT 586079A	15-08-1984
		AU 510965B2	24-07-1980
		AU 530867B2	04-08-1983
		AU 3165677A	21-06-1979
		AU 5058579A	13-03-1980
		BE 864882A1	03-07-1978
		BR 7801519A	03-10-1978
		BR 7905689A	13-05-1980
		CA 1087368A1	14-10-1980
		CA 1103890A1	30-06-1981
		CH 639925A5	15-12-1983
		DE 2810993A1	21-09-1978
		DE 2810993C2	06-08-1987
		DE 2962452D1	19-05-1982
		DK 110478A	15-09-1978
		DK 369279A	06-03-1980
		EP 0008947A1	19-03-1980
		EP 0008947B1	07-04-1982
		ES 467789A1	01-09-1979
		ES 483963A1	01-09-1980
		ES 490663D0	16-02-1981
		ES 8102998A1	16-05-1981
		FI 65223B	30-12-1983
		FI 65223C	10-04-1984
		FI 65224B	30-12-1983
		FI 65224C	10-04-1984
		FI 780809A	15-09-1978
		FI 792761A	06-03-1980
		FR 2383893A1	13-10-1978
		FR 2383893B1	14-12-1984
		GB 1602645A	11-11-1981
		IL 54205D0	15-06-1978
		IL 58206A	31-10-1983

193

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2007/002300

			IT	1093580B	19-07-1985
			IT	7821248D0	15-03-1978
			JP	1030792B	21-06-1989
			JP	1552516C	23-03-1990
			JP	1690608C	27-08-1992
			JP	3051665B	07-08-1991
			JP	53115693A	09-10-1978
			JP	55037499A	15-03-1980
			MX	150988A	06-09-1984
			MX	152099A	29-05-1985
			NL	7802772A	18-09-1978
			NO	149954B	16-04-1984
			NO	149954C	25-07-1984
			NO	152439B	24-06-1985
			NO	152439C	02-10-1985
			NO	780808A	15-09-1978
			NO	792852A	06-03-1980
			NZ	186617A	05-03-1980
			SE	429853B	03-10-1983
			SE	429853C	12-01-1984
			SE	7802950A	15-09-1978
			US	4117070A	26-09-1978
			US	4153373A	08-05-1979
			ZA	7801473A	28-03-1979
			ZA	7904685A	24-09-1980
WO	8203379A1	14-10-1982	CA	1163417A1	13-03-1984
			DE	3239737A1	01-12-1983
			DE	3239737T0	01-12-1983
			EP	0077373A1	27-04-1983
			EP	0077373A4	08-06-1983
			EP	0077373B1	31-07-1985
			GB	2101107A	12-01-1983
			GB	2101107B	24-04-1985
			JP	58500523T	07-04-1983
			US	4360386A	23-11-1982

294

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/CA2007/002300

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BERESKIN & PARR
40 King Street West
40th Floor
Toronto, Ontario M5H 3Y2
CANADA

Date of mailing (day/month/year) 02 March 2009 (02.03.2009)
Applicant's or agent's file reference 16585-3
International application No. PCT/CA2007/002300

IMPORTANT NOTIFICATION
International filing date (day/month/year) 17 December 2007 (17.12.2007)

The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address NUGYP CORP. 7 Innovation Drive Unit 122 Flamborough, Ontario L9H 7H9 Canada	State of Nationality CA	State of Residence CA
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address THE NUGYP CORP. 7 Innovation Drive Unit 122 Flamborough, Ontario L9H 7H9 Canada	State of Nationality CA	State of Residence CA
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☒ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

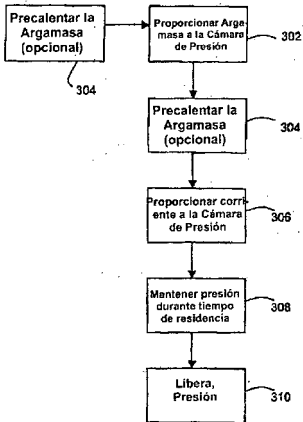
Authorized officer

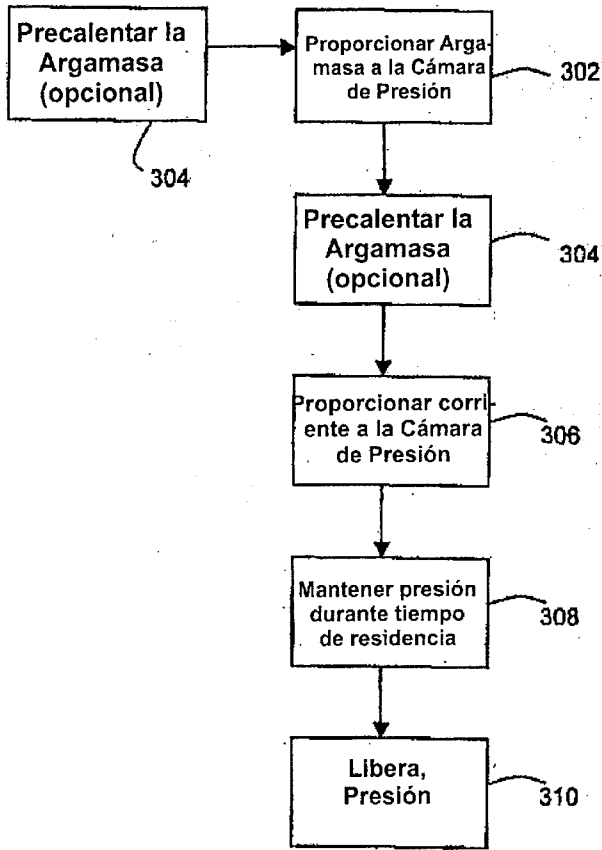
Devillard Marie-José

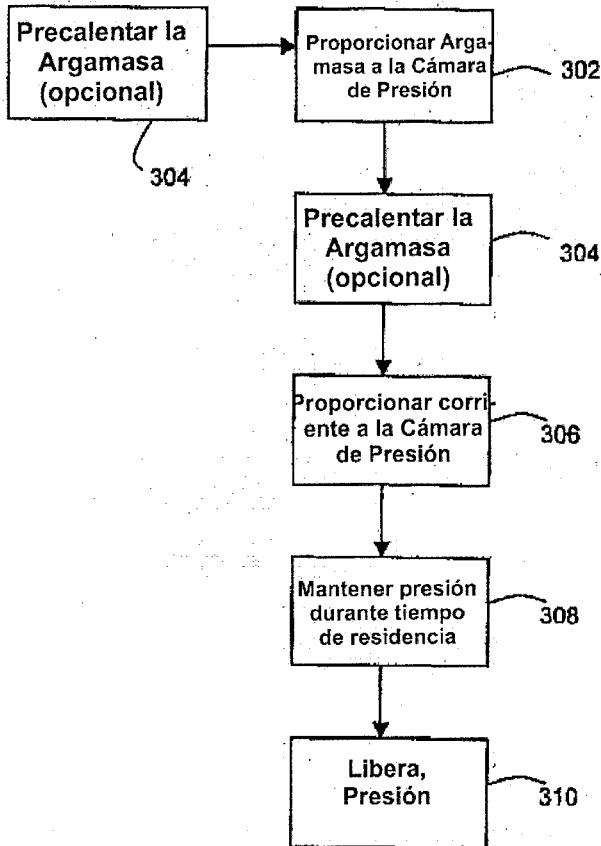
e-mail pt04.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 04

Facsimile No. +41 22 338 89 95







197

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 32,751
FECHA : MAYO 5 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-068983- -00000-0000

Fecha: 2009-07-03 16:42:17 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 200

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	105602350	04/05/2009	27,279,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-06 REGISTRO DE DISEÑO, CAMBIO NOM	
	13 NOMBRES Y ENSEÑAS COMERCIALES, MAR	273,000.00
	TOTAL :	273,000.00

SON: DOSCIENTOS SETENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 17014-841-001-3

198

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 36,665
FECHA : MAYO 18 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-068983- -00000-0000

Fecha: 2009-07-03 16:42:17
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 NUECREACIONE
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 200

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	105601145	18/05/2009	59,725,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
-----------------	----------	----------------

1 50005-01-09	Otros servicios de propiedad y *** TASA ANUAL AÑOS 17 a 20 PARA MANT	872,000.00
---------------	--	------------

TOTAL : \$ 872,000.00

SON: OCHOCIENTOS SETENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Edo 17014-841.001-3

299

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 39,900
FECHA : JUNIO 1 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-068983- -00000-0000

Fecha: 2009-07-03 16:42:17 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 200

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	111857745	01/06/2009	45,405,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-08	PRORROGA DE TERMINOS	81,000.00
		31 PRORROGA DE TERMINOS	81,000.00
		TOTAL :	\$ 81,000.00

SON: OCHENTA Y UNO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

000 17014-891-001-3

200

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 46,101
FECHA : JUNIO 23 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-068983- -00000-0000

Fecha: 2009-07-03 16:42:17 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 200

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	111852812	23/06/2009	24,290,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-02	PRORROGAS Y RENOVACIONES	30 PRORROGAS Y RENOVACIONES
			TOTAL : \$ 643,000.00

SON: SEISCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

660 17014-841-0013



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ◆ Descripción de la invención
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas

☒
☒
☒
☒
☒

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

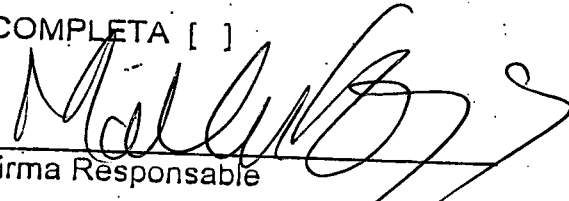
INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []


Firma Responsable

Fecha

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-068983- -00000-0000

Fecha: 2009-07-03 16:42:17
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 NUECREACIONE
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 200

raera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 201

2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
THE NUGYP CORP

REFERENCIA	Radicación No.	9 68983
	Solicitud internacional	PCT/CA2007/002300
	Fecha inicio fase nacional	20/07/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	8638
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

25 AGO. 2009

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

jfernand