

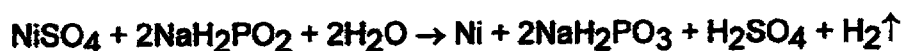
PROCEDE DE PREPARATION D'HYPOPHOSPHITE DE NICKEL

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

La présente invention est celle d'un procédé de fabrication d'hypophosphite de nickel.

ART ANTERIEUR

L'hypophosphite de nickel est un sel minéral, attesté au moins depuis 1828 (Rose, Ann. Physik., [12-87-1828]). Il cristallise de ses solutions aqueuses sous la forme hexahydratée $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Il est enregistré dans le Registry file de Chemical Abstracts avec le RN 13477-97-9. Ses éléments constitutifs, l'anion hypophosphoreux d'une part et le cation nickel d'autre part sont les espèces actives du procédé bien connu de nickelage chimique qui exploite la réaction autocatalytique d'oxydoréduction



et dont les bains sont fabriqués à partir d'hypophosphite de sodium et d'un sel soluble de nickel, généralement le sulfate. On aurait pu penser avantageux d'utiliser à cette fin l'hypophosphite de nickel, avec l'avantage évident de ne pas charger inutilement les bains en ions sodium et sulfate, sources d'incidents dus à la cristallisation de sulfate de sodium.

Le Nouveau Traité de Chimie Minérale de Paul Pascal cite deux procédés d'obtention de l'hypophosphite de nickel, l'un par double décomposition entre le sulfate de nickel et l'hypophosphite de baryum, l'autre par dissolution de l'hydroxyde de nickel dans l'acide hypophosphoreux. Pour transposer le procédé de double décomposition à l'échelle industrielle, il convient de faire appel comme source réaliste d'hypophosphite à l'hypophosphite de calcium; il en résulte un hypophosphite de nickel impropre au nickelage chimique parce que comportant une trop grande quantité de magnésium, impureté majeure apportée par l'hypophosphite de calcium lui-même, et de calcium qui ne s'élimine pas du milieu réactionnel du fait de la solubilité non négligeable du sulfate de calcium formé. En revanche, c'est la matière première apportant le nickel dans le procédé de dissolution, hydroxycarbonate de nickel ou hydroxyde de nickel métallurgique, qui est la source de polluants par apport de métaux lourds ou de magnésium. Faute d'un procédé d'obtention économiquement valable, l'utilisation de l'hypophosphite de nickel en nickelage chimique est restée très confidentielle.

EXPOSE DE L'INVENTION

Le procédé selon l'invention remédie à ces inconvénients. Il consiste à retenir le nickel d'une solution aqueuse d'un sel soluble de nickel sur résine échangeuse d'ion, et de l'éluier par une solution aqueuse d'acide hypophosphoreux. On peut ainsi
5 obtenir des solutions hypophosphoreuses titrant 30-35g/l en nickel, que l'on peut utiliser directement pour réaliser ou régénérer des bains de nickelage chimique, ou desquels on peut cristalliser l'hypophosphite de nickel hexahydraté.

La résine à utiliser pour l'invention est une résine carboxylique (acide faible) sous forme sodique. Ce type de résines est régénérable par des solutions
10 concentrées d'acides forts. On peut donc en tirer des solutions de régénération concentrées en ions échangés. Après régénération, la résine se retrouve sous forme acide, peu propice à adsorber les ions nickel : on la ramène sous forme carboxylate, et de préférence sodique, par traitement avec une base forte, en l'occurrence de la soude caustique. C'est une réaction très exothermique (environ 80 kcal/mole). La
15 nature chimique de la résine importe peu, mais sa constitution doit être telle qu'elle résiste correctement aux chocs osmotiques créés par la différence des concentrations des divers réactifs qui se succèdent dans la colonne au cours de l'opération, aux chocs thermiques dus à l'exothermicité de la neutralisation de la résine acide, et aux effets physiques provenant de ce que dans les solutions très
20 concentrées, la résine se met à flotter.

Tous les sels de nickel solubles dans l'eau conviennent pour l'invention. On préfère le sulfate de nickel parce qu'il est aisé d'éliminer l'ion sulfate de l'effluent par un sel précipitant cet anion, un sel de calcium par exemple. Le pH de la solution de sel de nickel doit être le plus proche possible de 6 afin de ne pas subir une perte de
25 capacité de la résine par excès d'ions H^+ . On évitera donc l'addition d'acide que l'on pratique parfois pour éviter la précipitation d'hydroxyde de nickel et accélérer la dissolution du sel.

La source d'ions hypophosphites de l'invention est l'acide hypophosphoreux. L'hypophosphite de sodium n'est pas efficace pour extraire les ions nickel fixés, tout
30 au moins à niveau acceptable de concentration en ions nickel dans l'effluent.

La température de fonctionnement et en partie fixée par les concentrations des solutions (sel de nickel, acide hypophosphoreux, soude) et par la vitesse de leur introduction dans la colonne : il faut éviter que par le jeu de concentrations et de débits trop forts, une trop importante élévation de température n'altère la résine. Par
35 ailleurs, avec débit trop élevé, l'échange ionique devient partiel. Un juste équilibre est l'affaire de l'homme du métier dans les conditions qui sont celles qui lui sont offertes. On s'efforce de ne pas dépasser 80°C, ni de tomber en dessous de 25°C, en tous cas on évite une température trop basse au cours de la phase d'éluion du

nickel par l'acide hypophosphoreux pour éviter que l'hypophosphite ne précipite dans la colonne.

Le procédé est quantitatif en nickel. Il délivre des solutions aqueuses d'hypophosphite de nickel à des concentrations variant de 1 à 35 g/l de nickel. Ces solutions sont directement utilisables par les nickeleurs pour la constitution de leurs baignoires de nickelage chimique. Il est possible d'ajouter des complexants pour éviter que les solutions fortement concentrées (plus de 30 g/l en NiSO_4) ne cristallisent à froid. On peut aussi cristalliser ces solutions pour en retirer l'hypophosphite de nickel hexahydraté, par exemple par évaporation sous vide à température modérée (< 50°C) pour éviter l'oxydation, puis cristallisation par refroidissement contrôlé.

L'hypophosphite de nickel issu du procédé selon l'invention présente l'avantage appréciable pour le nickelage de limiter très sensiblement les impuretés introduites dans les baignoires par les réactifs apportant les ions hypophosphite et nickel. On s'en convaincra en considérant les teneurs comparées des réactifs classiques (hypophosphite de sodium et sulfate de nickel d'une part, et hypophosphite de nickel selon l'invention d'autre part) :

Impureté	Hypophosphite de sodium	Sulfate de nickel	Hypophosphite de nickel
Ca	20-40 ppm		11,5 ppm
Fe	< 3 ppm	40 ppm	< 1 ppm
Pb	< 1 ppm	1 ppm	< 1 ppm

EXEMPLE

20 Les réactifs

Solution de sulfate de nickel à 0,856 mol/l : dissoudre 225 g (0,856 mole) de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans un litre d'eau déminéralisée.

Solution d'acide hypophosphoreux à 2,5 mol/l : diluer 6 litres de H_3PO_2 à 50% [$d = 1,21$], soit 9,2 moles, avec 14 litres d'eau déminéralisée.

25 Solution de soude courante à 30%.

Résine échangeuse d'ions macroporeuse Amberlite IRC 76.

Le mode opératoire

Dans une colonne d'au moins 1 l 25, charger 1 litre de résine avec 770 ml de solution de sulfate de nickel à 0,856 mol/l, soit 38,7 g de Ni^{2+} . Rincer à l'eau déminéralisée (environ 1,5 litre) jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de sulfate dans l'eau de rinçage. Déplacer le nickel avec 770 ml d'acide hypophosphoreux à 2,5 mol/l (au cours de cette opération, le litre de résine se contracte à 770 ml), puis rincer à l'eau

déminéralisée. Récupérer 1060 ml d'éluat et d'eau de rinçage), qui renferment 38,7 g de Ni^{2+} , sous forme d'une solution à 0,622 mol/l en Ni^{2+} , et 1,866 mol/l en H_2PO_2^- (excès molaire hypophosphite / nickel de 1,5).

La résine est régénérée par chargement avec 230 ml de soude à 30% puis
5 rinçage à l'eau déminéralisée jusqu'à pH neutre.

On obtient ainsi une résine prête à l'emploi pour recevoir une nouvelle charge de sulfate de nickel.



WO 97/12836

- 5 -

PCT/FR96/01233

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'hypophosphite de nickel, caractérisé en ce que l'on procède par échange ionique sur colonne échangeuse d'ions entre un sel
5 hydrosoluble de nickel et l'acide hypophosphoreux.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine échangeuse d'ion est une résine carboxylique sous forme sodique.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le sel de nickel est le sulfate de nickel.

PCT WORLD ORGANISATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY
International Office
INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International patent classification ⁶ : C01B 25/165	A1	(11) International publication number: WO 97/12836 (43) International publication date: 10 April 1997 (10.04.97)
(21) International application number: PCT/FR96/01233 (22) International filing date: 2 August 1996 (02.08.96) (30) Data relating to the priority: 95/11,445 29 September 1995 (29.09.95) FR (71) Applicant (for all designated States except US): CECA S.A. [FR/FR]: 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventors: and (75) Inventors/Applicants (US only): Gilbert JEANNERET [CH/CH]: 68, rue de l'Evoile, CH-2003 Neuchâtel (CH). Paul BRUNNER [CH/CH]: Les Bas Epenys, CH- 1871 Choex (CH). Dominique JOUSSET [FR/FR]: 34, rue d'Estienne-d'Orves, F-92400 Courbevoie (FR). (74) Representative: Philippe HAÏCOUR; Elf Atochem S.A., Industrial Property Dept., Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cédex (FR).		(81) Designated States: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LS, LT, LV, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), Eurasian Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published With the International Search Report.

As printed

(54) Title: METHOD FOR PREPARING NICKEL HYPOPHOSPHITE

(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION D'HYPHOPHOSPHITE DE NICKEL

(57) Abstract

Nickel hypophosphite may be prepared by carboxylic resin ion exchange between nickel sulphate and hypophosphorous acid. The resulting aqueous solution or crystallised salt is particularly suitable for preparing chemical nickel plating baths.

(57) Abrégé

On prépare l'hypophosphite de nickel par échange ionique sur résine carboxylique entre le sulfate de nickel et l'acide hypophosphoreux. Le produit ainsi obtenu, tant sous forme de solution aqueuse que de sel cristallisé, est particulièrement destiné à la constitution des bains de nickelage chimique.

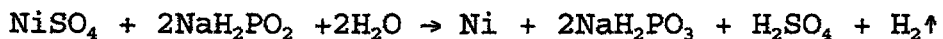
PROCESS FOR THE PREPARATION OF NICKEL HYPOPHOSPHITE

TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION

The present invention is that of a process for the manufacture of nickel hypophosphite.

5 PRIOR ART

Nickel hypophosphite is an inorganic salt known since at least 1828 (Rose, Ann. Physik., [12-87-1828]). It crystallizes from its aqueous solutions in the hexahydrate form $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. It is registered in
10 the Registry file of Chemical Abstracts as RN 13477-97-9. Its constituent components, the hypophosphorous anion on the one hand and the nickel cation on the other hand, are the active species of the well-known chemical nickel plating process which makes use of the
15 autocatalytic oxidation/reduction reaction



and the baths of which are manufactured from sodium hypophosphite and a soluble nickel salt, generally the sulphate. It might have been thought advantageous to
20 use nickel hypophosphite for this end, with the obvious advantage of not, for no purpose, charging the baths with sodium and sulphate ions which cause difficulties due to the crystallization of sodium sulphate.

The Nouveau Traité de Chimie Minérale [New
25 Treatise on Inorganic Chemistry] by Paul Pascal cites two processes for obtaining nickel hypophosphite, one by double decomposition between nickel sulphate and

barium hypophosphite and the other by dissolving nickel hydroxide in hypophosphorous acid. To convert the double decomposition process to an industrial scale, it would be advisable to use calcium hypophosphite as a realistic source of hypophosphite; this results in a nickel hypophosphite which is unsuitable for chemical nickel plating because it contains an excessively large amount of magnesium, the major impurity contributed by the calcium hypophosphite itself, and of calcium, which is not removed from the reaction mixture due to the not insignificant solubility of the calcium sulphate formed. On the other hand, it is the starting material contributing the nickel to the dissolution process, metallurgic nickel hydroxide or nickel carbonate hydroxide, which is the source of contaminants by contribution of heavy metals or magnesium. Due to the lack of an economically acceptable production process, the use of nickel hypophosphite in chemical nickel plating has remained highly restricted.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

The process according to the invention overcomes these disadvantages. It consists in retaining the nickel of an aqueous solution of a soluble nickel salt on an ion exchange resin and in eluting it with an aqueous hypophosphorous acid solution. It is thus possible to obtain hypophosphorous solutions assaying 30-35 g/l of nickel, which can be used directly to prepare or regenerate chemical nickel plating baths or

from which nickel hypophosphite hexahydrate can be crystallized.

The resin to be used for the invention is a carboxylic resin (weak acid) in the sodium form. This type of resins can be regenerated by concentrated solutions of strong acids. It is thus possible to draw therefrom regeneration solutions which are concentrated in exchanged ions. After regeneration, the resin is in an acidic form which is unfavourable for adsorbing nickel ions: it is brought back to the carboxylate form, and preferably sodium carboxylate form, by treatment with a strong base, in this case sodium hydroxide. This is a highly exothermic reaction (approximately 80 kcal/mol). The chemical nature of the resin is of little importance but its composition must be such that it satisfactorily withstands the osmotic shocks created by the difference in the concentrations of the various reactants which succeed one another in the column during the operation, the thermal shocks due to the exothermicity of the neutralization of the acid resin, and the physical effects resulting from the fact that, in very concentrated solutions, the resin begins to float.

All water-soluble nickel salts are suitable for the invention. Nickel sulphate is preferred because it is easy to remove the sulphate ion from the effluent via a salt which precipitates this anion, for example a calcium salt. The pH of the nickel salt solution must

be as close as possible to 6 in order for the resin not to experience a loss in capacity because of an excess of H^+ ions. The addition of acid will thus be avoided, which is sometimes carried out in order to prevent the precipitation of nickel hydroxide and to accelerate the dissolution of the salt.

The source of hypophosphite ions of the invention is hypophosphorous acid. Sodium hypophosphite is not effective in extracting the retained nickel ions, at least to an acceptable concentration level of nickel ions in the effluent.

The operating temperature and partly set by the concentrations of the solutions (nickel salt, hypophosphorous acid, sodium hydroxide) and by the rate of their introduction into the column: it is necessary to prevent the resin being detrimentally affected by an excessive rise in temperature due to the interaction of excessively high concentrations and throughputs. Moreover, with an excessively high throughput, ion exchange becomes partial. It is up to the person skilled in the art to achieve a correct balance under the conditions which are available to him. Attempts should be made neither to exceed $80^{\circ}C$ nor to fall below $25^{\circ}C$ and in any event an excessively low temperature is avoided during the phase of elution of the nickel with hypophosphorous acid, in order to prevent the hypophosphite from precipitating in the column.

The process is quantitative with respect to

nickel. It provides aqueous nickel hypophosphite solutions at concentrations varying from 1 to 35 g/l of nickel. These solutions can be used directly by nickel platers in preparing their chemical nickel plating baths. It is possible to add complexing agents in order to prevent highly concentrated solutions (more than 30 g/l of NiSO_4) from crystallizing when cold. It is also possible to crystallize these solutions in order to remove nickel hypophosphite hexahydrate therefrom, for example by evaporation under vacuum at moderate temperature ($< 50^\circ\text{C}$), in order to avoid oxidation, and then crystallization by controlled cooling.

The nickel hypophosphite resulting from the process according to the invention exhibits the appreciable advantage, for nickel plating, of limiting to a very substantial degree the impurities introduced into the baths by the reactants contributing the hypophosphite and nickel ions. This may be convincingly shown by considering the comparative contents of the conventional reactants (sodium hypophosphite and nickel sulphate, on the one hand, and nickel hypophosphite according to the invention, on the other hand):

Impurity	Sodium hypophosphite	Nickel sulphate	Nickel hypophosphite
Ca	20-40 ppm		11.5 ppm
Fe	< 3 ppm	40 ppm	< 1 ppm
Pb	< 1 ppm	1 ppm	< 1 ppm

5 **EXAMPLE**

The reactants

0.856 mol/l nickel sulphate solution: 225 g (0.856 mol) of $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are dissolved in one litre of demineralized water.

10 2.5 mol/l hypophosphorous acid solution: 6 litres of 50% H_3PO_2 [$d = 1.21$], i.e. 9.2 mol, are diluted with 14 litres of demineralized water.

Standard 30% sodium hydroxide solution.

Macroporous Amberlite IRC 76 ion exchange
15 resin.

The procedure

1 litre of resin is charged, in a column of at least 1 l 25, with 770 ml of 0.856 mol/l nickel sulphate solution, i.e. 38.7 g of Ni^{2+} . Rinsing is
20 carried out with demineralized water (approximately 1.5 litre) until sulphate is no longer present in the rinse water. The nickel is displaced with 770 ml of 2.5 mol/l hypophosphorous acid (during this operation, the litre of resin contracts to 770 ml) and rinsing is then
25 carried out with demineralized water. 1060 ml of eluate

and of rinse water), which contain 38.7 g of Ni^{2+} , are recovered in the form of a solution containing 0.622 mol/l of Ni^{2+} and 1.866 mol/l of H_2PO_2^- (hypophosphite/nickel molar excess of 1.5).

5 The resin is regenerated by charging with 230 ml of 30% sodium hydroxide and then rinsing with demineralized water to neutral pH.

A resin is thus obtained which is ready to be employed for receiving a fresh charge of nickel
10 sulphate.

CLAIMS

1. Process for the preparation of nickel hypophosphite, characterized in that the preparation is carried out by ion exchange on an ion exchange column
5 between a water-soluble nickel salt and hypophosphorous acid.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the ion exchange resin is a carboxylic resin in the sodium form.
- 10 3. Process according to Claims 1 or 2, characterized in that the nickel salt is nickel sulphate.

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C01B 25/165	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/12836 (43) Date de publication internationale: 10 avril 1997 (10.04.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01233 (22) Date de dépôt international: 2 août 1996 (02.08.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/11445 29 septembre 1995 (29.09.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CECA S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): JEANNERET, Gilbert [CH/CH]; 68, rue de l'Evoile, CH-2003 Neuchâtel (CH). BRUNNER, Paul [CH/CH]; Les Bas Epenys, CH-1871 Choex (CH). JOUSSET, Dominique [FR/FR]; 34, rue d'Estienne-d'Orves, F-92400 Courbevoie (FR). (74) Mandataire: HAICOUR, Philippe; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LS, LT, LV, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING NICKEL HYPOPHOSPHITE

(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION D'HYPOPHOSPHITE DE NICKEL

(57) Abstract

Nickel hypophosphite may be prepared by carboxylic resin ion exchange between nickel sulphate and hypophosphorous acid. The resulting aqueous solution or crystallised salt is particularly suitable for preparing chemical nickel plating baths.

(57) Abrégé

On prépare l'hypophosphite de nickel par échange ionique sur résine carboxylique entre le sulfate de nickel et l'acide hypophosphoreux. Le produit ainsi obtenu, tant sous forme de solution aqueuse que de sel cristallisé, est particulièrement destiné à la constitution des bains de nickelage chimique.