RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 472 581**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) N° **79 31911**

(54) **Catalyseurs de polymérisation de l'éthylène comprenant des composés de plusieurs métaux de transition, et procédé de polymérisation utilisant lesdits catalyseurs.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **C 08 F 4/68, 110/02.**

(22) Date de dépôt ..... 28 décembre 1979.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 27 du 3-7-1981.

(71) Déposant : SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES SA, résidant en France.

(72) Invention de : Karel Bujadoux.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Thierry Dubost, CdF Chimie, service propriété industrielle,
B.P. n° 1, 62160 Bully-les-Mines.

La présente invention concerne des catalyseurs de polymérisation de l'éthylène et, plus particulièrement, des catalyseurs de type Ziegler ayant une structure de solution solide.

De nombreuses variétés de catalyseurs de type Ziegler sont déjà connues pour la polymérisation de l'éthylène et des α-oléfines. Ces catalyseurs comprennent généralement le constituant catalytique proprement dit, consistant en au moins un composé halogéné d'un métal de transition des groupes IV à V de la Classification Périodique, et un activateur choisi parmi les hydrures et les composés organométalliques des métaux des groupes I à III de la Classification Périodique. Le constituant catalytique comprenant le métal de transition peut, le cas échéant, être fixé sur un support inerte tel que l'alumine, la silice, la magnésie, les halogénures de magnésium, etc...

La présente invention se rapporte plus particulièrement à des catalyseurs de type Ziegler comprenant au moins deux composés halogénés de métaux de transition dont l'un est un composé halogéné du titane syncristallisé avec un composé halogéné d'un métal du groupe III de la Classification Périodique et dont l'autre est un composé halogéné d'un métal des groupes VB et VIB de la Classification Périodique, ces catalyseurs pouvant être fixés sur un support inerte.

La littérature donne quelques exemples de catalyseurs de type Ziegler comprenant deux composés halogénés de deux métaux de transition différents : par exemple le brevet français n° 1.348.983 décrit des constituants catalytiques pour polymériser notamment l'éthylène ayant pour formule $(TiCl_3, VCl_3)_x$, x étant compris entre 0,25 et 4, et autorisant un rendement catalytique de 15 grammes de polymère par milliatome de titane et vanadium et par heure à 40°C. De même le brevet américain n° 3.223.651 décrit un catalyseur de formule :

$$y\ TiCl_3,\ (1-y)\ VCl_3,\ 0{,}33\ AlCl_3\ ,$$

y étant compris entre 0,5 et 0,97, capable de produire un effet de synergie pour la polymérisation des α-oléfines à une température inférieure à 100°C et sous une pression inférieure à 35 bars.

D'autre part il est connu de polymériser l'éthylène sous une pression comprise entre 400 et 2500 bars environ et à une température comprise entre 180°C et 300°C environ. Dans le cadre d'un tel procédé on cherche à améliorer d'une part le rendement de production par rapport au catalyseur utilisé et d'autre part la qualité du polymère produit en modifiant notamment les paramètres suivants : masse volumique, masse moléculaire, répartition des masses moléculaires. Le but de la présente invention consiste donc à mettre au point des catalyseurs utilisables pour polymériser l'éthylène dans

les conditions de haute température et de haute pression définies ci-dessus et capables d'améliorer le rendement et la qualité du polymère produit.

Les catalyseurs de polymérisation de l'éthylène selon l'invention ont pour formule :

$$(TiCl_3, \frac{1}{3} AlCl_3) \ (MCl_3)_x \ (MgX_2)_y$$

dans laquelle $0{,}3 \leqslant x \leqslant 3$, $0 \leqslant y \leqslant 20$, M est un métal de transition des groupes VB et VIB de la Classification Périodique et x est un halogène. Ces catalyseurs ont une structure de solution solide binaire Ti-M qui peut être caractérisée par la dimension de ses cristallites. On a trouvé que, du point de vue de l'efficacité de ces catalyseurs, cette dimension déterminée par la méthode d'analyse radiocristallographique (loi de Sherrer) dans la direction perpendiculaire au plan (3 0 0) doit être de préférence inférieure ou égale à 100 angstroems (Å). Comme on le comprend par leur formule développée, ces catalyseurs peuvent le cas échéant (lorsque $y > 0$) être fixés sur un support inerte constitué d'un halogénure de magnésium anhydre. Parmi les métaux M, le vanadium et le chrome sont préférés, mais on peut aussi employer le molybdène et le tungstène.

Le comportement des catalyseurs selon l'invention vis-à-vis de la polymérisation de l'éthylène comprend un aspect important qui les rend spécialement adaptés à un emploi dans des conditions de pression élevée et de température élevée : on a constaté en effet que, contrairement aux catalyseurs de l'art antérieur déjà cité, ils ne présentent pas le phénomène de synergie du rendement de production dans les conditions de basse pression mais seulement dans les conditions de pression et température élevées.

Le procédé de fabrication préféré des catalyseurs selon l'invention consiste à mettre en contact le trichlorure de titane syncristallisé avec le chlorure d'aluminium, le trichlorure de métal M et le cas échéant l'halogénure de magnésium anhydre pendant une durée suffisamment longue pour que la dimension (déterminée comme ci-dessus) des cristallites de la solution solide obtenue soit inférieure à 100 angstroems. Ceci peut être obtenu efficacement en soumettant les trois chlorures précités à une étape de broyage dans laquelle l'énergie de broyage serait au moins égale à 3 KWh par kg de matière solide traitée. Plus précisément, on a observé que l'efficacité de ces catalyseurs dans la polymérisation de l'éthylène est d'autant plus grande que cette énergie de broyage est plus élevée. Toutefois, afin d'optimiser cette efficacité compte tenu du coût opératoire et de la nécessité d'économiser l'énergie, il n'est généralement pas nécessaire que l'énergie

de broyage soit supérieure à environ 25 KWh par kg de matière solide traitée.

On a trouvé par ailleurs que, en vue d'un emploi dans des conditions de basse pression et de température modérée, il est souhaitable de sélectionner des catalyseurs selon l'invention pour lesquels $2 < y < 20$. Cette catégorie particulière des catalyseurs selon l'invention trouve donc des applications plus variées puisqu'elle pourra être utilisée dans tous les procédés de polymérisation de l'éthylène quelles que soient leurs conditions de température et pression.

La présente invention se rapporte aussi à des procédés de polymérisation de l'éthylène utilisant les catalyseurs précédemment définis dans des conditions sélectionnées. Un premier procédé de polymérisation de l'éthylène, sous une pression comprise entre 400 et 2500 bars environ et à une température comprise entre 180° et 300°C environ, en présence d'un système catalytique comprenant (a) au moins un catalyseur de formule $(TiCl_3 \frac{1}{3} AlCl_3)\ (MCl_3)_x\ (MgX_2)_y$ dans laquelle $0{,}3 \leqslant x \leqslant 3$, $0 \leqslant y \leqslant 20$, M est un métal de transition des groupes VB et VIB de la Classification Périodique et x est un halogène et (b) un activateur choisi parmi les hydrures et les composés organométalliques des métaux des groupes I à III de la Classification Périodique, le rapport atomique du métal de l'activateur à la somme Ti + M étant compris entre 0,1 et 10, et le temps de séjour moyen du système catalytique dans le réacteur de polymérisation étant compris entre 2 et 100 secondes. Ce temps de séjour dépend de la température dans le réacteur en ce sens qu'il est d'autant plus élevé que la température est plus basse. Ce premier procédé peut mettre en jeu, notamment lorsque la température et/ou la pression de polymérisation ne sont pas très élevées, la présence d'un hydrocarbure inerte ayant de préférence moins de 5 atomes de carbone tel que par exemple propane ou butane.

Un second procédé de polymérisation de l'éthylène selon l'invention consiste à mettre l'éthylène, sous une pression comprise entre 1 et 200 bars environ et à une température comprise entre 20° et 200°C, en solution ou en suspension dans un hydrocarbure liquide inerte ayant au moins 6 atomes de carbone choisi de préférence parmi les aliphatiques ou cycloaliphatiques saturés et les aromatiques, en présence d'un système catalytique comprenant (a) au moins un catalyseur de formule $(TiCl_3 \frac{1}{3} AlCl_3)\ (MCl_3)_x\ (MgX_2)_y$ dans laquelle $0{,}3 < x < 3$, $2 < y < 20$, M est un métal de transition des groupes VB et VIB de la Classification Périodique et x est un halogène, et (b) un activateur choisi parmi les hydrures et les composés organométalliques des métaux des groupes I à III de la Classification Périodique, le

rapport atomique du métal de l'activateur à la somme Ti + M étant compris entre 1 et 1000. Dans ce type de procédé, le temps de séjour moyen du système catalytique dans le réacteur de polymérisation est généralement de plusieurs minutes et peut atteindre jusqu'à quelques heures.

Lorsque dans le procédé haute pression on utilise un réacteur autoclave ou tubulaire ayant plusieurs zones réactionnelles, il pourra être avantageux, en vue de produire certaines qualités de polymères, d'adopter une disposition particulière de l'installation de polymérisation comme par exemple l'une de celles décrites dans les brevets français n° 2.346.374 et 2.385.745. Souvent il sera utile pour contrôler l'indice de fluidité du polymère, notamment du polyéthylène, d'effectuer la polymérisation en présence d'un agent de transfert de chaîne comme l'hydrogène. Dans le procédé haute pression, cet agent sera utilisé à raison de 0,04 à 2 % en volume par rapport à l'éthylène.

Le procédé selon l'invention permet, en ce qui concerne la polymérisation ou la copolymérisation de l'éthylène, de produire toute une gamme de polymères dont la masse volumique est comprise entre 0,905 et 0,960 g/cm3 et dont l'indice de fluidité est compris entre 0,1 et 100 dg/mn environ. Les polymères de masse volumique relativement basse, par exemple comprise entre 0,905 et 0,935 g/cm3, sont obtenus en copolymérisant l'éthylène avec une α-oléfine ayant de 3 à 8 atomes de carbone, par exemple le propène, à raison de 15 à 35 % en poids.

Les procédés selon l'invention permettent d'améliorer d'une part le rendement de production par rapport au catalyseur utilisé et d'autre part la qualité du polymère produit en modifiant les paramètres de masse volumique, masse moléculaire et répartition des masses moléculaires. D'autres avantages de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXEMPLES 1 à 3

Dans un broyeur discontinu à billes, on introduit d'une part du trichlorure de titane syncristallisé avec du chlorure d'aluminium $TiCl_3$, $\frac{1}{3}$ $AlCl_3$, d'autre part du trichlorure de chrome $CrCl_3$ (et, pour l'exemple 3, du trichlorure de vanadium VCl_3) en quantités telles que les rapports atomiques $\frac{Cr}{Ti}$ et $^{V}/_{Ti}$ soient égaux aux valeurs indiquées dans le tableau I. Après deux heures de cobroyage, le catalyseur obtenu est dispersé dans du méthylcyclohexane et activé par du diméthyléthyldiéthylsiloxyalane en quantité telle que le rapport atomique $^{Al}/_{Ti}$ soit égal à 6. On effectue alors la polymérisation de l'éthylène (le cas échéant en présence de propène comonomère

selon la proportion en poids indiquée dans le Tableau I) en continu sous une pression de 600 bars dans un réacteur autoclave de volume 0,6 l maintenu à la température de 230°C en injectant la dispersion de catalyseur ainsi préparée de telle sorte que le temps de séjour moyen du catalyseur dans le réacteur soit égal à 30 secondes environ. De l'hydrogène est injecté dans le réacteur selon la quantité indiquée au Tableau I pour contrôler l'indice de fluidité du polymère produit. Le tableau I ci-après indique, outre les conditions opératoires, le rendement catalytique R_c exprimé en kilogrammes de polyéthylène par milliatome de titane, l'indice de fluidité IF mesuré selon la norme ASTM D 1238 et exprimé en dg/mn, et la masse volumique ρ exprimée en g/cm3.

TABLEAU I

Exemple	$^{Cr}/_{Ti}$	$^{V}/_{Ti}$	% H_2	% C_3H_6	R_c	IF	ρ
1	0,33	0	0,5	0	3,0	3,6	0,948
2	1	0	0,25	29,5	1,1	12,8	0,932
3	0,33	0,67	0,25	29,5	3,1	3,2	0,931

EXEMPLES 4 et 5

Dans un broyeur discontinu à billes on introduit d'une part du trichlorure de titane syncristallisé avec du chlorure d'aluminium $TiCl_3 \frac{1}{3} AlCl_3$, et d'autre part du trichlorure de vanadium VCl_3 en quantités telles que le rapport atomique $^{V}/_{Ti}$ soit égal à la valeur indiquée dans le tableau II. Après deux heures de cobroyage, le catalyseur obtenu est dispersé dans du méthylcyclohexane et activé par du diméthyléthyldiéthylsiloxalane en quantité telle que le rapport atomique $^{Al}/_{Ti}$ soit égal à 6. On polymérise alors l'éthylène en continu sous une pression de 1200 bars dans un réacteur autoclave cylindrique de volume 3 l divisé, au moyen d'écrans, en trois zones identiques dont la première est maintenue à la température de 220°C et dont la troisième est maintenue à la température de 260°C. La température T_2 de la seconde zone est variable selon les exemples et indiquée dans le tableau II. La dispersion de catalyseur est injectée dans le réacteur de telle sorte que le temps de séjour moyen du catalyseur dans le réacteur soit de l'ordre de 30 secondes. On injecte de l'hydrogène dans le réacteur, en quantité indiquée dans le tableau II, pour contrôler l'indice de fluidité

du polyéthylène produit. Le tableau II ci-après indique, outre les conditions opératoires, le rendement R_c exprimé en kg de polymère par milliatome de titane et vanadium, l'indice de fluidité IF, la masse volumique ρ, ainsi que la masse moléculaire moyenne en nombre Mn et le pourcentage B de masses moléculaires inférieures à 5 000 déterminés par chromatographie de perméation de gel.

EXEMPLES 6 et 7 (COMPARATIFS)

On opère de façon identique aux expériences des exemples 4 à 6, si ce n'est que le catalyseur introduit dans le réacteur est constitué uniquement de trichlorure de titane $TiCl_3 \frac{1}{3} AlCl_3$ pour l'exemple 6, et uniquement de trichlorure de vanadium VCl_3 pour l'exemple 7. Les différentes conditions opératoires et les résultats de polymérisation sont consignés dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

Exemple	4	5	6	7
V/Ti	1	2	0	∞
T_2 °C	170	220	245	240
% H_2	2,1	2,3	1,7	1,0
R_c	10,1	7,7	3,4	3,0
I.F.	7,3	7,2	6,2	6,9
ρ	0,958	0,958	0,954	0,956
Mn	17 000	17 500	11 500	9 000
B	5,9	5,8	10,0	12,8

Ainsi il apparaît clairement, par comparaison entre les exemples 4 et 5 d'une part, 6 et 7 d'autre part, que les catalyseurs selon l'invention permettent, pour des polymères d'indices de fluidité équivalents, d'accroître fortement le rendement catalytique ainsi que la masse moléculaire tout en diminuant le taux de faibles masses moléculaires et en augmentant la masse volumique.

EXEMPLES 8 à 11

Dans un broyeur discontinu à billes dont la puissance spécifique est de 0,8 KW par kilogramme de matière traitée on introduit des quantités

équimoléculaires de $TiCl_3$, $\frac{1}{3}$ $AlCl_3$ et de VCl_3. Après une opération de co-broyage de durée t exprimée en heures, le catalyseur obtenu est soumis à une analyse radiocristallographique permettant de déterminer, selon la loi de Scherrer, la dimension c des cristallites dans le plan (3 0 0). On observe que le catalyseur a une structure de solution solide. Après cette analyse, le catalyseur est dispersé dans du méthylcyclohexane et activé par du diméthyléthyldiéthylsiloxalane en quantité telle que le rapport atomique $\frac{Al}{Ti+V}$ soit égal à 6.

On polymérise alors l'éthylène en continu selon la même procédure opératoire qu'aux exemples 4 et 5, la température T_2 étant maintenue constante à 230°C. Le tableau III ci-après indique, outre la durée de broyage du catalyseur, le rendement R_c exprimé comme aux essais 4 à 7, la masse volumique ρ, la masse moléculaire Mn, le pourcentage B et la dimension c exprimée en angstroems.

TABLEAU III

Exemple	t	R_c	ρ	Mn	B	c
8	0	2,0	0,954	10 000	10,9	2 000
9	4	7,1	0,958	15 000	7,3	100
10	8	9,8	0,956	16 500	5,9	80
11	15	12,5	0,954	22 500	4,2	60

EXEMPLE 12

Le catalyseur obtenu conformément à l'exemple 9 est dispersé dans du méthylcyclohexane puis activé par du monofluorodiéthylaluminium en quantité telle que le rapport atomique $\frac{Al}{Ti+V}$ soit égal à 6. On polymérise alors l'éthylène en continu sous une pression de 600 bars en présence de 0,5 % en moles d'hydrogène, dans un réacteur autoclave cylindrique de volume 0,6 l maintenu à la température de 230°C. La dispersion du catalyseur est injectée dans le réacteur de telle sorte que le temps de séjour moyen du catalyseur dans le réacteur soit de l'ordre de 30 secondes. On obtient alors un polyéthylène d'indice de fluidité égal à 8,2 dg/mn avec un rendement catalytique de 6,1 kg de polymère par milliatome de titane et vanadium.

EXEMPLES 13 et 14

Dans un broyeur discontinu à billes, on applique une énergie de broyage de 4 kWh par kg de matière traitée à un mélange de $TiCl_3$ $\frac{1}{3}$ $AlCl_3$ et

et VCl_3 dans les proportions molaires indiquées au tableau IV. Le catalyseur obtenu, dispersé dans du méthylcyclohexane et activé par du diméthyléthyldiéthylsyloxalane selon un rapport atomique $\frac{Al}{Ti+V} = 6$ est utilisé pour polymériser l'éthylène en continu sous une pression de 1 200 bars dans un réacteur autoclave cylindrique de volume 3 l maintenu à la température de 240°C, le temps de séjour moyen du catalyseur dans ce réacteur étant d'environ 30 secondes. Le tableau IV ci-après indique, outre le rapport atomique V/Ti dans le catalyseur, les résultats de polymérisation mesurés comme pour les exemples précédents.

TABLEAU IV

Exemple	V/Ti	R_c	ρ	M_n	B
13	0,5	6,2	0,959	22 000	3,9
14	3	6,0	0,959	21 500	4,0

EXEMPLES 15 à 17

Dans un broyeur discontinu à billes on applique une énergie de broyage E, exprimée en kWh par kg de matière traitée, à un mélange de $TiCl_3 \frac{1}{3} AlCl_3$, de VCl_3 et de $MgCl_2$ dans les proportions molaires indiquées au tableau V ci-après. Le catalyseur obtenu, dispersé dans une coupe C_{11}-C_{12} d'hydrocarbures et activé par du diméthyléthyldiéthylsiloxalane selon un rapport atomique $\frac{Al}{Ti + V} = 100$, est utilisé pour polymériser l'éthylène en solution dans la coupe C_{11}-C_{12} susmentionnée, dans un réacteur autoclave en acier de contenance 1 litre, à une température de 200°C et sous une pression de 6 bars, pendant une durée d'une minute. La solution est ensuite récupérée et le polymère séparé par filtration après refroidissement.

Le tableau V ci-après indique, outre les conditions opératoires, le rendement catalytique R_c exprimé en grammes de polymère par gramme de titane par minute et par atmosphère.

TABLEAU V

Exemple	V/Ti	Mg/Ti	E	R_c
15	1	6	4,0	606
16	1	12	6,1	678
17	2	12	3,1	474

EXEMPLES 18 à 20

Le catalyseur obtenu conformément à l'exemple 15 est dispersé dans du méthylcyclohexane puis activé par du diméthyléthyldiéthylsiloxalane (exemples 18 et 19) ou par un mélange équimoléculaire de monochlorodiéthylaluminium et du trioctylaluminium (exemple 20) selon un rapport atomique $\frac{Al}{Ti + V}$ égal à 6. On polymérise alors l'éthylène en présence de ce système catalytique :

- dans un réacteur autoclave cylindrique de volume 0,6 l maintenu à une température de 230°C et sous une pression de 600 bars, pour ce qui concerne l'exemple 18,
- dans un réacteur autoclave cylindrique de volume 3 l maintenu à une température de 240°C et sous une pression de 1 200 bars, pour ce qui concerne les exemples 19 et 20,

le temps de séjour moyen du catalyseur dans le réacteur étant de l'ordre de 30 secondes. Le tableau VI ci-après indique les résultats de polymérisation, et notamment le rendement R_c, la masse volumique ρ, la masse moléculaire M_n et le pourcentage B.

EXEMPLE 21

Le catalyseur obtenu conformément à l'exemple 17, dispersé dans du méthylcyclohexane puis activé par du diméthyléthyldiéthylsiloxalane selon un rapport atomique $\frac{Al}{Ti + V}$ égal à 6, est utilisé pour polymériser l'éthylène dans un réacteur autoclave cylindrique de volume 3 l maintenu à une température de 240°C et sous une pression de 1 200 bars, le temps de séjour moyen du catalyseur dans le réacteur étant de l'ordre de 30 secondes. Le tableau VI ci-après indique les résultats de cette polymérisation.

TABLEAU VI

Exemple	R_c	ρ	M_n	B
18	9,5	0,958	12 500	5,4
19	6,5	0,957	29 500	2,4
20	7,4	0,956	18 500	4,5
21	6,5	0,962	24 000	3,2

EXEMPLE 22

Le catalyseur obtenu conformément à l'exemple 16, dispersé dans du méthylcyclohexane et activé par du diméthyléthyldiéthylsiloxalane selon un rapport atomique $\frac{Al}{Ti + V}$ égal à 6, est utilisé pour copolymériser l'éthylène et le propène (30 % en poids) dans un réacteur autoclave cylindrique de volume 0,6 l maintenu sous une pression de 600 bars et à une température de 230°C, en présence de 0,25 % en moles d'hydrogène. Un copolymère de masse volumique 0,939 g/cm3 et d'indice de fluidité 7,2 dg/mn est produit avec un rendement catalytique de 4,1 kg par milliatome de titane et vanadium.

REVENDICATIONS

1. Catalyseurs de polymérisation de l'éthylène comprenant au moins deux composés halogénés de métaux de transition, dont l'un est un trichlorure de titane syncristallisé avec le chlorure d'aluminium, caractérisés en ce qu'ils ont pour formule :

$$(TiCl_3, \frac{1}{3} AlCl_3) \ (MCl_3)_x \ (MgX_2)_y$$

dans laquelle $0,3 \leqslant x \leqslant 3$, $0 \leqslant y \leqslant 20$, M est un métal de transition des groupes VB et VIB de la Classification Périodique et X est un halogène.

2. Catalyseurs selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils ont une structure de solution solide binaire Ti-M dont les cristallites ont une dimension inférieure ou égale à 100 angstroems.

3. Catalyseurs selon la revendication 1, caractérisés en ce que $2 \leqslant y \leqslant 20$.

4. Procédé de fabrication des catalyseurs selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on met en contact le trichlorure de titane syncristallisé avec le chlorure d'aluminium, le trichlorure du métal M et, le cas échéant, l'halogénure de magnésium anhydre et en ce que l'on soumet ces chlorures à une étape de broyage au cours de laquelle l'énergie de broyage est au moins égale à 3 kWh par kg de matière solide traitée.

5. Procédé de polymérisation de l'éthylène sous une pression comprise entre 400 et 2 500 bars et à une température comprise entre 180° et 300°C, caractérisé en ce qu'on met l'éthylène en présence d'un système catalytique comprenant :

(a) au moins un catalyseur selon la revendication 1, et

(b) un activateur choisi parmi les hydrures et les composés organométalliques des métaux des groupes I à III de la Classification Périodique,

le rapport atomique du métal de l'activateur à la somme Ti+M étant compris entre 0,1 et 10, et le temps de séjour moyen du système catalytique dans le réacteur de polymérisation étant compris entre 2 et 100 secondes.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée en présence d'un hydrocarbure inerte ayant de préférence moins de 5 atomes de carbone tel que par exemple propane ou butane.

7. Procédé de polymérisation de l'éthylène sous une pression comprise entre 1 et 200 bars et à une température comprise entre 20° et 200°C, en solution ou en suspension dans un hydrocarbure liquide inerte ayant au moins

6 atomes de carbone, caractérisé en ce qu'on met l'éthylène en présence d'un système catalytique comprenant :

(a) au moins un catalyseur selon la revendication 3, et

(b) un activateur choisi parmi les hydrures et les composés organométalliques des métaux des groupes I à III de la Classification Périodique,

le rapport atomique du métal de l'activateur à la somme Ti+M étant compris entre 1 et 100.