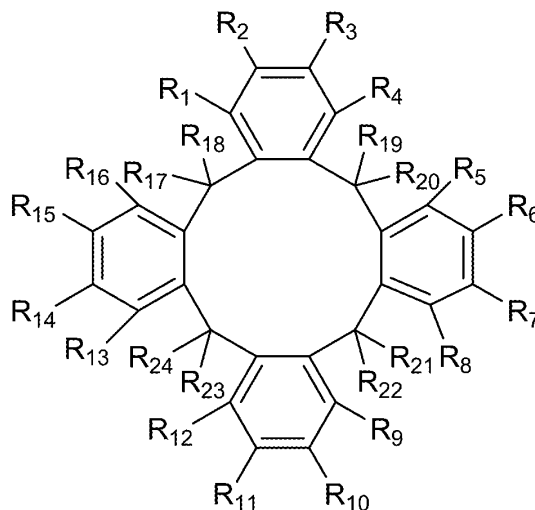


权利要求书

1. 一种用于烯烃聚合的催化剂体系，包括主催化剂和助催化剂，其中所述助催化剂包含式(M)所示的十二元环化合物，



式(M)

式(M)中， R_1 - R_{16} 相同或不同，各自独立选自氢、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、胺基、醛基、羧基、酮基、炔氧基和炔基，当苯环上相邻的两个基团各自选自炔氧基和炔基时，两个相邻基团间可任选地相互成环，所述环选自饱和或不饱和的单环、饱和或不饱和的多环及其组合； R_{17} 至 R_{24} 相同或不同，各自独立选自氢和 C_1 - C_{10} 烷基；所述胺基、醛基、羧基、酮基、炔氧基和炔基可任选地被一个或多个取代基取代。

2. 根据权利要求1所述的催化剂体系，其特征在于，所述主催化剂包括(i)含有镁、钛、卤素以及内给电子体化合物的固体催化剂组分；(ii)有机铝化合物；任选地(iii)外给电子体化合物。

3. 根据权利要求2所述的催化剂体系，其特征在于，所述外给电子体化合物与所述固体催化剂组分中的钛元素的摩尔比为(0-500):1，优选(0.01-200):1，更优选(0.1-100):1。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的催化剂体系，其特征在于，

式(M)中， R_1 - R_{16} 相同或不同，各自独立选自氢、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单- C_1 - C_{10} 烷基胺基、双- C_1 - C_{10} 烷基胺基、 C_1 - C_{10} 醛基、 C_1 - C_{10} 羧基、 $R_aC(O)-$ 、 R_aO- 、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20}

烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 芳烷基、4-12 元杂环烷基和 C₅-C₂₀ 杂芳基，当苯环上相邻的两个基团各自选自 R_aC(O)-、R_aO-、C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 芳烷基、4-12 元杂环烷基和 C₅-C₂₀ 杂芳基时，两个相邻基团间可任选地相互成环，所述环选自饱和或不饱和的单环、饱和或不饱和的多环及其组合，

其中，R_a 选自 C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 芳烷基、4-12 元杂环烷基和 C₅-C₂₀ 杂芳基；

R₁₇ 至 R₂₄ 相同或不同，各自独立选自氢、C₁-C₁₀ 烷基、C₂-C₁₀ 烯基、C₂-C₁₀ 炔基、C₃-C₈ 环烷基、C₆-C₁₀ 芳基、C₇-C₂₀ 芳烷基、4-12 元杂环烷基和 C₅-C₂₀ 杂芳基，

所述烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、芳烷基、杂环烷基和杂芳基中的任何一个可任选地被一个或多个取代基取代。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的催化剂体系，其特征在于，式(M)中，所述取代基选自烷基、烷氧基、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、烷基取代的氨基、醛基、羧基和含杂原子基团，优选地，所述取代基选自 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单-C₁-C₁₀ 烷基胺基、双-C₁-C₁₀ 烷基胺基、C₁-C₁₀ 醛基、C₁-C₁₀ 羧基和含杂原子基团；更优选地，所述取代基选自 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、羟基、氟、氯、溴、碘、氰基、硝基、氨基、单-C₁-C₆ 烷基胺基、双-C₁-C₆ 烷基胺基、C₁-C₆ 醛基和 C₁-C₆ 羧基。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的催化剂体系，其特征在于，式(M)中，R₁ 至 R₁₆ 相同或不同，各自独立选自氢、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单-C₁-C₆ 烷基胺基、双-C₁-C₆ 烷基胺基、C₁-C₆ 醛基、C₁-C₆ 羧基、R_aC(O)-、R_aO-、C₁-C₆ 烷基、C₂-C₆ 烯基、C₂-C₆ 炔基、C₃-C₆ 环烷基、C₆-C₁₀ 芳基、C₇-C₁₀ 芳烷基、4-6 元杂环烷基和 C₅-C₁₀ 杂芳基，其中，R_a 选自 C₁-C₆ 烷基、C₂-C₆ 烯基、C₂-C₆ 炔基、C₃-C₆ 环烷基、C₆-C₁₀ 芳基、C₇-C₁₀ 芳烷基、4-6 元杂环烷基和 C₅-C₁₀ 杂芳基；

优选地，R₁ 至 R₁₆ 选自氢、羟基、氨基、卤素、C₁-C₆ 醛基、C₁-C₆ 烷氧基和卤素取代的 C₁-C₆ 烷氧基；

优选地，R₁ 至 R₁₆ 不同时为氢。

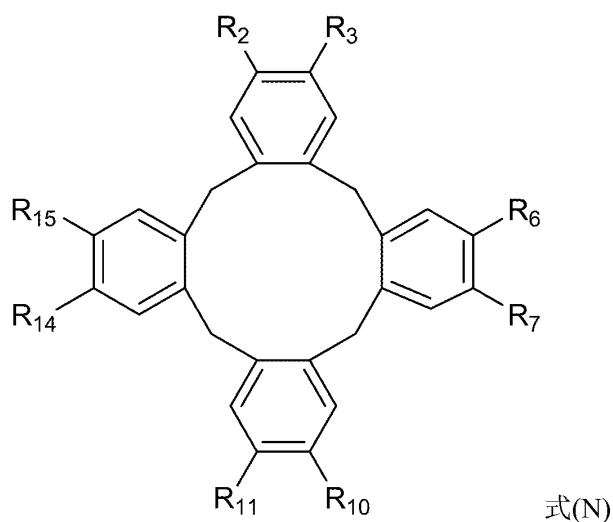
7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的催化剂体系，其特征在于，式(M)中，R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃ 和 R₁₆ 各自独立选自氢和 C₁-C₆ 烷基；R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 和

R₁₅各自独立选自羟基、氨基、卤素、C₁-C₆醛基、C₁-C₆烷氧基和卤素取代的 C₁-C₆烷氧基。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的催化剂体系, 其特征在于, 式(M)中, R₁₇至 R₂₄各自独立选自氢和 C₁-C₁₀烷基, 优选选自氢和 C₁-C₆烷基, 更优选选自氢和 C₁-C₄烷基。

5

9. 根据权利要求 1-8 中任意一项所述的催化剂体系, 其特征在于, 式(M)所示的十二元环化合物如式(N)所示,



10

优选地, 式(M)所示的十二元环化合物选自如下化合物中一种或多种:

化合物 A: 式(N)中, R₂=R₃=R₆=R₇=R₁₀=R₁₁=R₁₄=R₁₅=OCH₃;

化合物 B: 式(N)中, R₂=R₃=R₆=R₇=R₁₀=R₁₁=R₁₄=R₁₅=OCH₂CH₃;

化合物 C: 式(N)中, R₂=R₃=R₆=R₇=R₁₀=R₁₁=R₁₄=R₁₅=OCH₂CH₂CH₃,

15

化合物 D: 式(N)中, R₂=R₃=R₆=R₇=R₁₀=R₁₁=R₁₄=R₁₅=OCH(CH₃)₂,

化合物 E: 式(N)中, R₂=R₃=R₆=R₇=R₁₀=R₁₁=R₁₄=R₁₅=OCH₂CH₂CH₂CH₃,

化合物 F: 式(N)中, R₂=R₆=R₁₀=R₁₄=OCH₃; R₃=R₇=R₁₁=R₁₅=OCH₂CH₃,

化合物 G: 式(N)中, R₂=R₆=R₁₀=R₁₄=OCH₃; R₃=R₇=R₁₁=R₁₅=OCH₂CH₂CH₃,

化合物 H: 式(N)中, R₂=R₆=R₁₀=R₁₄=OCH₃; R₃=R₇=R₁₁=R₁₅=OCH₂CH₂CH₂CH₃,

20

化合物 I: 式(N)中, R₂=R₃=R₆=R₇=R₁₀=R₁₁=R₁₄=R₁₅=OH;

化合物 J: 式(N)中, R₂=R₆=R₁₀=R₁₄=OCH₃; R₃=R₇=R₁₁=R₁₅=OH;

化合物 K: 式(N)中, R₂=R₆=R₁₀=R₁₄=OCH₃; R₃=R₇=R₁₁=R₁₅=NH₂;

化合物 L: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OCH_3$; $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=Cl$;

化合物 M: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OCH_3$; $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=Br$;

化合物 N: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OCH_3$, $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=I$;

化合物 O: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OCH_3$; $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=CHO$;

5 化合物 P: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OCH_3$; $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=OCH_2CH_2CH_2Br$;

化合物 Q: 式(N)中, $R_2=R_3=R_6=R_7=R_{10}=R_{11}=R_{14}=R_{15}=OCH_2CH_2Cl$;

化合物 R: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OH$, $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=OCH_2CH_3$ 。

10 10. 根据权利要求 2-9 中任一项所述的催化剂体系, 其特征在于, 所述内给电子体化合物选自二醚类化合物、醇酯类化合物、芳香族羧酸酯化合物、琥珀酸酯化合物或酮类化合物中的一种或多种。

11. 根据权利要求 10 所述的催化剂体系, 其特征在于,

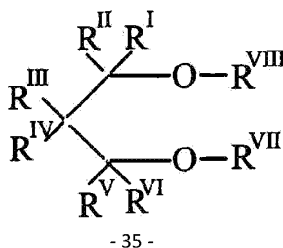
所述醇酯类化合物为式 B 所示的二醇酯化合物,



式 B 中, R_1 和 R_2 相同或不同, 各自独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_{10} - C_{20} 稠环芳基, 优选各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{10} 烷芳基、 C_7 - C_{10} 芳烷基和 C_{10} - C_{15} 稠环芳基, 所述烷基、烯基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和稠环芳基任选地被选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单- C_1 - C_6 烷基胺基、双- C_1 - C_6 烷基胺基、醛基、羧基和杂原子的一个或多个取代基取代; M 为二价连接基团, 优选选自 C_1 - C_{20} 亚烷基、 C_3 - C_{20} 亚环烷基和 C_6 - C_{20} 亚芳基, 所述亚烷基、亚环烷基和/或亚芳基被选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基和卤素的取代基取代且取代基任选地键接成一个或多个环, M 中的碳原子或/和氢原子

20 25 任选地被氮、氧、硫、硅、磷或卤素原子取代;

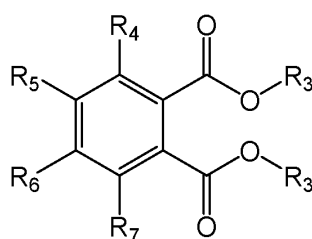
所述二醚类化合物为式 E 所示的 1,3-二醚化合物,



式 E

式 E 中, R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^VI 相同或不同, 各自独立地选自氢、卤素、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_7 - C_{20} 烷芳基; R^{VII} 和 R^{VIII} 相同或不同, 各自独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_7 - C_{20} 烷芳基, 其中所述烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、芳烷基和烷芳基中的任何一个可任选地被一个或多个取代基取代, 所述一个或多个取代基选自羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单- C_1 - C_{10} 烷基胺基、双- C_1 - C_{10} 烷基胺基、醛基、羧基和杂原子; 或者, R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^VI 中的两个或两个以上相互键合, 以形成饱和的或者不饱和的单环或多环, 例如茚环;

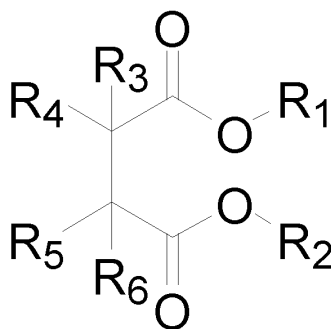
所述芳香族羧酸酯类化合物的结构如式 F 所示:



式 F

式 F 中, 各 R_3 相同或不同, 独立为 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{15} 芳基、 C_7 - C_{15} 烷芳基或 C_7 - C_{15} 的芳烷基, 所述 C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_{10} 支链烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{15} 芳基、 C_7 - C_{15} 烷芳基或 C_7 - C_{15} 芳烷基碳上的氢可任选地被选自烷烃和卤原子的取代基取代, 优选被选自 C_1 - C_6 烷基、氟原子、氯原子、溴原子和碘原子的一个或多个取代基取代; R_4 - R_7 可相同或不相同, 为氢、卤素、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基或 C_7 - C_{20} 芳烷基, 所述的 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{15} 芳基、 C_7 - C_{15} 烷芳基或 C_7 - C_{15} 的芳烷基中碳上的氢可任选地被选自烷烃和卤原子的取代基取代, 优选被选自 C_1 - C_6 烷基、氟原子、氯原子、溴原子和碘原子的一个或多个取代基取代;

所述琥珀酸酯化合物的结构如式 G 所示,

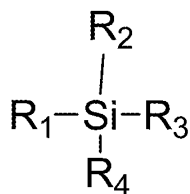


式 G

式 G 中, R_1 和 R_2 相同或不同, 各自独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳基烷基或 C_7 - C_{20} 烷基芳基基团, 任选含有杂原子; R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 相同或不同, 各自独立地选自氢、 C_1 - C_{20} 烷基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团, 任选含有杂原子, 且基团间可连接成环。

12. 根据权利要求 2-11 中任意一项所述的催化剂体系, 其特征在于, 所述外给电子体化合物选自硅烷类化合物、酯类化合物、醚类化合物或酮类化合物中的一种或多种。

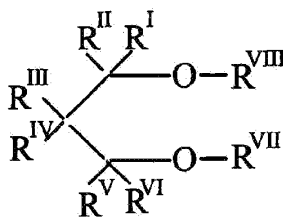
10 13. 根据权利要求 12 所述的催化剂体系, 其特征在于, 所述硅烷类化合物的结构如式 D 所示:



式 D

式 D 中, R_1 至 R_4 相同或不同, 各自独立地选自氢、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、 C_2 - C_{10} 烯氧基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_2 - C_{10} 炔氧基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{15} 芳基、 C_3 - C_{10} 环烷氧基、 C_6 - C_{15} 芳氧基和氨基, 所述烷基、烯基、炔基、烷氧基、烯氧基、炔氧基、环烷基、芳基、环烷氧基、芳氧基和氨基可任选地被选自卤素、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基和氨基的一个或多个取代基取代;

所述醚类化合物为式 E 所示的 1,3-二醚化合物,



式 E

式 E 中, R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^{VI} 相同或不同, 各自独立地选自氢、卤素、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳基烷基和 C_7 - C_{20} 烷基芳基; R^{VII} 和 R^{VIII} 相同或不同, 各自独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳基烷基和 C_7 - C_{20} 烷基芳基, 其中所述烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基中的任何一个可任选地被一个或多个

取代基取代，所述一个或多个取代基选自羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单-C₁-C₁₀烷基胺基、双-C₁-C₁₀烷基胺基、醛基、羧基和杂原子；或者，R^I、R^{II}、R^{III}、R^{IV}、R^V和R^{VI}中的两个或两个以上相互键合，以形成饱和的或者不饱和的单环或多环，例如茛环。

5 14. 根据权利要求 2-13 中任意一项所述的催化剂体系，其特征在于，所述式(M)所示的十二元环化合物与所述外给电子体化合物的摩尔比为 1:100-100:1，优选为 1:50-50:1，更优选为 1:20-20:1。

15. 根据权利要求 2-14 中任一项所述的催化剂体系，其特征在于，所述有机铝化合物为
10 烷基铝化合物；优选地，所述烷基铝化合物的通式为 AlR₃，其中每个 R 各自独立选自氢、卤素、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₂₀烷氧基或卤代 C₁-C₂₀烷基，三个 R 至少一个为 C₁-C₂₀烷基；更优选地，所述烷基铝化合物的通式为 AlR₃，其中每个 R 各自独立选自氢、卤素、C₁-C₁₀烷基、C₁-C₁₀烷氧基或卤代 C₁-C₁₀烷基，三个 R 至少一个为 C₁-C₁₀烷基；

进一步优选地，所述烷基铝化合物为三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、
15 三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、二氯乙基铝、Al(n-C₆H₁₃)₃和 Al(n-C₈H₁₇)₃中的一种或多种。

16. 根据权利要求 2-15 中任一项所述的催化剂体系，其特征在于，所述式(M)所示的十二元环化合物与以铝计的有机铝化合物的摩尔比为 1: (0.1-500)，优选为 1: (1-200)；以钛
20 元素计的固体催化剂组分与以铝计的有机铝化合物的摩尔比为 1: (5-5000)，优选为 1: (20-2000)。

17. 一种用于烯烃聚合的预聚合催化剂组合物，其包括根据权利要求 1-16 中任一项所述的催化剂体系与烯烃预聚合所得的预聚物，优选所述预聚物的预聚倍数为 0.1-1000g 烯烃聚合
25 物/g 固体催化剂组分。

18. 一种用于烯烃聚合的方法，包括使烯烃在根据权利要求 1-16 中任一项所述的催化剂体系和/或根据权利要求 17 所述的预聚合催化剂组合物的存在下进行聚合，所述烯烃的通式为 CH₂=CHR，其中 R 为氢或 C₁-C₈烷基，优选为氢或 C₁-C₆烷基。

30

19. 根据权利要求 18 所述的方法，其特征在于，所述烯烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、4-

甲基-1-戊烯和 1-己烯中的一种或多种；优选为乙烯、丙烯或乙烯和丙烯的混合物。