發明專利說明書 200524842

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號： 93130795

※ 申請日期： 93.10.12 ※IPC 分類： C07C209/78

一、發明名稱：（中文/英文）

製造二苯基甲烷系二胺類及聚胺類之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF DIAMINES AND POLYAMINES OF THE DIPHENYLMETHANE SERIES

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

代表人：（中文/英文）

1.潘尼爾博士/ DR. PERCHENEK, NILS

2.柯麥克博士/ DR. KLIMIUK-JAPADITA, MEIKE

住居所或營業所地址：（中文/英文）

德國利佛可生城 51368 號

1368 Leverkusen, Germany

國　籍：（中文/英文）

德國/ Germany

三、發明人：（共 1 人）

姓　名：（中文/英文）

杜馬克/DUGAL, MARKUS

國　籍：（中文/英文）

德國/Germany

四、聲明事項：

發明專利說明書 200524842

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號： 93130795

※ 申請日期： 93.10.12 ※IPC 分類： C07C209/78

一、發明名稱：（中文/英文）

製造二苯基甲烷系二胺類及聚胺類之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF DIAMINES AND POLYAMINES OF THE DIPHENYLMETHANE SERIES

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

代表人：（中文/英文）

1.潘尼爾博士/ DR. PERCHENEK, NILS

2.柯麥克博士/ DR. KLIMIUK-JAPADITA, MEIKE

住居所或營業所地址：（中文/英文）

德國利佛可生城 51368 號

1368 Leverkusen, Germany

國　籍：（中文/英文）

德國/ Germany

三、發明人：（共 1 人）

姓　名：（中文/英文）

杜馬克/DUGAL, MARKUS

國　籍：（中文/英文）

德國/Germany

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國; 西元 2003 年 10 月 13 日; 10347438.2

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及製備二苯基甲烷系列的二胺和聚胺(MDA)的方法，其中，涉及從硝基苯和甲醇同時製備苯胺和甲醛。

【先前技術】

發明背景

苯胺和甲醛是聚合物為工業中特別重要的中間體。例如，在製備亞甲基二苯基二胺及其相應聚胺(MDA)和二苯基甲烷二異氰酸酯及其相應聚異氰酸酯(MDI)時，以苯胺和甲醛共同作為原料。二苯基甲烷二異氰酸酯是製備聚胺酯的重要單體。有多種方法用於製備苯胺和福馬林，其中一些方法已經在工業中應用。目前，苯胺的工業製法是，硝基苯與氫氣以絕熱過程進行催化氣相氫化作用(Hydrocarbon Process，59(1979 年 11 月)No.11，136；US-A-3636152)，或者使用 Cu 或 Pd 催化劑的等溫過程(US-A-4265834)。重要性其次的方法是，用鐵還原硝基苯(Bechamp process，Winnacker-Kuchler Chemische Technologie，第三版，第 4 卷，170-171 頁)和苯酚多相催化氣相氨解反應(Halcon process，US-A-3272865)。

目前，甲醛基本上是通過銀催化的脫氫化方法(DE-A-2322757，US-A-2519788)和所謂醛化(formox)方法(GB-A-1080508)以工業規模製備的。

在銀催化方法中，在＞600℃時，在銀催化劑上用空

氣對甲醇進行脫氫，形成甲醛和氫。在反應的後續過程中或者在下游反應階段，氫氣與大氣中的氧氣轉化為水，以產生能量。醛化方法包括從甲醇到甲醛和水的二步氧化反應(催化劑的氧化還原迴圈)，這是在 270-300℃的低溫範圍內發生的，這是使用鉬鐵催化劑的原則。

使用這些方法的一個不可避免的後果是，其產物苯胺和甲醛必須在分開的裝置中製備及處理。苯胺的製備，特別是工業氫化方法，需要使用氫氣作為高成本還原劑。

用苯胺和甲醛的酸催化轉化製備 MDA 的優點是，能在一次過程中同時製備苯胺和甲醛，因此，所需要的裝置少，因此降低投資和運行成本。而且，從原料成本和方法安全性方面考慮，其優點是，在硝基苯還原成苯胺時，如果用更優選和更容易控制的氫源代替用於氫化反應的氫氣，這種氫源還能形成一種有價值的產物。

【發明內容】

發明概述

本發明提供了一種製備二苯基甲烷系列的二胺和聚胺的方法，其中涉及將同時製備的苯胺和甲醛作為原料，並從這些二胺和/或聚胺製備異氰酸酯的方法。

發明詳述

本發明涉及製備二苯基甲烷系列的二胺和聚胺的方法，其中

a)在催化劑存在下，將硝基苯和甲醇轉化成苯胺和甲

醛，然後

b)在酸性催化劑存在下，將步驟 a)製備的苯胺和甲醛轉化成二苯基甲烷系列的二胺和聚胺。

在步驟 a)中，通過催化轉移還原將硝基苯還原成苯胺，同時將甲醇氧化成甲醛。使用銅催化劑，在 180℃的溫度下，通過硝基苯與甲醇的催化轉移還原，製備苯胺的方法如 Rossi 等人所述(Gaz.Chim.It.，122，1992，221-223)。反應產物苯胺的轉化率是 58%。但是，Rossi 等人討論了甲醛，甲酸甲酯，CO 和 CO_2 作為反應副產物的理論可能性，卻沒有給出實驗證據。Rossi 等人並不認為硝基苯與甲醇的轉移還原能生成含有苯胺和甲醛的反應產物的混合物，該混合物能直接用於製備 MDA。

適用於步驟 a)中硝基苯轉移還原反應的催化劑例子包括，不溶於反應介質的無機催化劑(多相催化劑)或可溶性(均相)金屬絡合物或鹽，這些催化劑中含有一種或多種以元素或結合形式存在的金屬，作為催化活性組分。適用金屬的例子是 Pd，Pt，Rh，Ir，Ru，Fe，Co，Ni，Cu，Al，Mg，Zr，Zn，V，Cr，Mo，W，Pb 和鑭系元素。優選使用含有 Pd，Pt，Ir，Ru，Cu 或 Fe 的催化劑。

硝基苯與甲醇在步驟 a)中的反應宜在輔助物質存在下進行。合適的輔助物質的例子是可溶於或不溶於反應介質或溶劑中的鹼性無機或有機化合物。合適的鹼是，例如，氫氧化物，如 NaOH，KOH 或 NH_4OH；碳酸鹽，如 Na_2CO_3 或 K_2CO_3；碳酸氫鹽，如 $NaHCO_3$；胺，如三乙胺或苯胺；或不溶的鹼性固體，如水滑石，Al_2O_3 或 MgO。

不溶的鹼性固體或可同時起到鹼和催化劑載體的作用。優選的鹼是 NaOH，KOH，水滑石或 MgO。

合適溶劑的例子是水，醇類，有機胺和/或硝基化合物。優選溶劑是甲醇，硝基苯，水和參與反應的苯胺。

形成苯胺和甲醛的反應通常可以在氣相和/或液相中進行。合適的反應溫度通常在 20℃-500℃的範圍內，優選在 50℃-300℃範圍內。絕對反應壓力通常在 0.1 巴到 300 巴範圍內，優選在 1 巴到 100 巴範圍內。原則上，所用原料化合物和輔助物質可以是任何濃度和濃度比的。根據所選擇的反應條件，可以在反應中獲得基於甲醇或苯胺的部分轉化或完全轉化。除了苯胺和甲醛目標產物外，可能的反應副產物主要是甲酸，CO，CO_2，碳酸鹽，甲酸甲酯，N-甲醯基苯胺，N-甲基苯胺和苯胺與甲醛的各種縮醛胺或半縮醛胺。根據所用的催化劑和所採用的反應條件，能生成各種種類和濃度的次要組分。

可以從反應混合物中部分或完全分離苯胺和甲醛反應產物，形成的次要組分，未反應的硝基苯，和甲醇和輔助物質，並在用其製備所要求的二苯基甲烷系列的胺或聚胺之前，可選將其加工成純的化合物。但是，不必在製成二苯基甲烷系列的胺或聚胺之前，將其從反應混合物中分離出來。原則上，除了製備 MDA 之外，步驟 a)中製得的苯胺和/或甲醛還有其他用途。可以分離的次要化合物，如 CO 或 CO_2，還可以具有其他用途。未反應的硝基苯和/或甲醇優選在步驟 a)的反應中迴圈。

或者，也可以將全部或部分反應產物的苯胺和甲

醛，以及未反應的硝基苯和甲醇的原料化合物，以及任選的輔助物質留在反應混合物中，並在步驟 b)中直接轉化成 MDA。

在本發明方法的步驟 b)中，任選在純化之後，將步驟 a)中製備的苯胺和甲醛進一步轉化成 MDA。為此，要向含有苯胺和甲醛的混合物中加入酸性催化劑。

合適的酸性催化劑包括強有機酸或強無機酸，例如鹽酸，硫酸，磷酸，甲磺酸或沸石等固體酸。優選使用鹽酸。

原則上，在混合相以及 20℃和 100℃之間，優選在 30℃到 80℃溫度範圍內的預備反應之後，將反應混合物分步或連續地，任選在加壓條件下，升溫至 100℃到 250℃，優選是 100℃到 180℃，特別優選是 100℃到 160℃。

然後優選用鹼中和隨後獲得的反應混合物，並在分離容器中分離水相與有機相。MDA 存在於有機相中。

本發明進一步涉及製備二苯基甲烷系列的二異氰酸酯和聚異氰酸酯的方法，其中

a)在催化劑存在下，將硝基苯和甲醇同時轉化成苯胺和甲醛，

b)在酸性催化劑存在下，將步驟 a)中製備的苯胺和甲醛轉化成二苯基甲烷系列的二胺和聚胺，和

c)將步驟 b)中製備的二苯基甲烷系列的二胺和聚胺通過光氣化作用轉化成二苯基甲烷系列的二異氰酸酯和聚異氰酸酯。

為此，通過已知方法，在惰性有機溶劑中，將步驟

b)中製備的 MDA 與光氣反應，生成相應的異氰酸酯。步驟 b)中的粗 MDA 與光氣的合適摩爾比應使反應混合物中含有對應每摩爾 NH_2 基為 1 到 10 摩爾，優選 1.3 到 4 摩爾的光氣。已證明以下氯化芳香烴適於作為惰性溶劑：單氯苯，二氯苯，三氯苯，相應的甲苯和二甲苯，和氯乙苯。單氯苯，二氯苯或這些氯苯的混合物特別適於作為惰性有機溶劑。溶劑量通常是成比例的，以使反應混合物中的異氰酸酯含量佔其反應混合物總重量的 2 到 40 重量%，優選在 5 和 20 重量%之間。光氣化反應結束後，可以通過蒸餾將過量光氣，惰性有機溶劑或它們的混合物從反應混合物中分離出來。

通過以下實施例對本發明進行說明。

【實施方式】

實施例

下面是從硝基苯和甲醇通過轉移氫化反應同時製備苯胺和甲醛的實施例。

實施例 1-20：常規反應條件下的催化劑變化-低溫

實驗結果和相關批資料列在表 1 中。

方法：

將 2.402 克(20 毫摩爾)硝基苯置於圓底燒瓶中，並加入溶解在 15.8 克甲醇中的 0.281 克(5 毫摩爾)KOH 和 0.6 克萘(內標)。在磁力攪拌下，加入催化劑，其量為對應於使用的特定催化劑中 0.4 毫摩爾活性金屬。在磁力攪拌下，在油浴中(T=86℃)混合物達到回流，一定反應時間之

後取樣並過濾。用氣相色譜(內標：萘)分析一部分濾液中的苯胺和硝基苯含量。將另一部分濾液與所謂的 Nash 試劑(T.Nash，Biochem.J.，55，416，1953)反應。對存在的甲醛進行光度分析(波長：408 納米)。

實施例 21-28：不溶性 MgO-固體基催化載體的變化-高溫

實驗結果和相關批資料列在表 2 中。

方法

將 1.201 克(10 毫摩爾)硝基苯置於帶磁力攪拌棒的不銹鋼容器中，加入 3.2 克甲醇。加入催化劑，其量為對應於負載在作為不溶性固體鹼的 MgO 上的 0.2 毫摩爾鈀(5 重量%的氧化鎂載鈀)。封閉容器並在油浴中在磁力攪拌下於 180℃加熱 3 小時。冷卻後，過濾除去催化劑，一部分濾液用 HPLC-色譜法分析部分濾液。將另一部分濾液與 Nash 試劑反應，並進行光度分析(參見上文)。

表 1*：實施例 1-20：催化劑變化-低溫

實施例	催化劑(%=重量百分比)	金屬	載體	t (h)	C[%]	S[%]	Y[%]	A/F
1	10% Pd/C	Pd	活性炭 (Aldrich)	48	37.90	90.47	34.29	8.229460391
2	20 克/升氧化鋁(Al_2O_3)載銅	Cu	氧化鋁 (Condea)	48	17.71	1.75	0.31	2.833531701
3	20 克/升氧化鋁(Al_2O_3)載鎳	Ni	氧化鋁 (Condea)	48	21.81	0.63	0.14	0.146611338
4	20 克/升氧化鋁(Al_2O_3)載釕	Ru	氧化鋁 (Condea)	48	18.43	21.04	3.88	0.901105975
5	2%氧化鋁(Al_2O_3)載鈀	Pd	氧化鋁 (Condea)	48	18.03	15.28	2.76	0.843336715
6	Spheralite(=SPH)501 (Al_2O_3)承載的 0.588%Cu，0.216%Fe，2.614%Cr，0.560%Mo，0.642%Zn，2%NaOH	Cu，Fe，Cr，Mo，Zn	Spheralite (=SPH)501 (Al_2O_3，Rhodia)	48	11.27	1.40	0.16	0.092437402
7	Cr 基體承載的 1.5%Zn+1.5%Cu	Cu，Zn	氧化鉻	48	4.59	2.56	0.12	0.018546782
8	Cr 基體承載的 1.5%Cu+1.5%Pd	Pd，Cu	氧化鉻	48	11.03	55.81	6.16	0.822392298
9	Cr 基體承載的 1.5%Cu，1.5%Zn+1.5%Pd	Pd，Cu，Zn	氧化鉻	48	15.17	32.92	4.99	1.100314209

10	SPH 501(Al_2O_3)承載的 3%Pd+5%NaOH	Pd	SPH 501(Rhodia)	48	71.02	64.53	45.83	4.226413714
11	SPH 501(Al_2O_3)承載的 3%Ru+5%NaOH	Ru	SPH 501(Rhodia)	48	4.93	17.75	0.88	0.593633327
12	SPH 501(Al_2O_3)承載的 3%Rh+5%NaOH	Rh	SPH 501(Rhodia)	48	20.31	22.78	4.63	1.492302699
13	SPH 501 承載的 3%Pt+5%NaOH	Pt	SPH 501(Rhodia)	48	33.67	33.33	11.22	0.526037618
14	MgO(30 目)承載的 4%Ru(氯化物)，洗脫不含 Cl	Ru	MgO	48	9.38	6.71	0.63	0.095063673
15	Spheralite 501 承載的 4%Co(氯化物)，1.4-2.8 毫米，不含 Cl	Co	SPH 501(Rhodia)	48	5.91	1.39	0.08	0.074885373
16	Spheralite 501(Al_2O_3，Rhodia)承載的 4%Ni(氯化物)，1.4-2.8 毫米，不含 Cl	Ni	SPH 501(Rhodia)	48	1.26	0.00	0.00	0
17	Spheralite 501(Al_2O_3，Rhodia)承載的 4%Cu(氯化物)，1.4-2.8 毫米，洗脫不含 Cl	Cu	SPH 501(Rhodia)	48	3.28	27.46	0.90	1.184254739
18	水滑石 Fe，Mg，Al(2.5%Fe)	Fe，Mg，Al	水滑石	48	10.06	22.06	2.22	0.407727292
19	三(三苯基膦)-氯化釕(II)(10.5%Ru)	Ru	無	48	14.41	22.03	3.17	2.06875702
20	20 克/升 Condea 氧化鋁(Al_2O_3)承載的 Ir	Ir	氧化鋁 (Condea)	24	30.69	56.45	17.32	1.915449027

C=硝基苯轉化率，S=苯胺相對於硝基苯的選擇性，Y=苯胺產率，A/F=苯胺/甲醛的摩爾比，

t=反應時間

表 2　實施例 21-28.不溶性固體基催化劑載體變化-高溫

實施例	載體[MgO-型]	來源	C[%]	S[%]	Y[%]	A/F
21	325 目/99.5%	Aldrich	26.90	88.76	23.88	7.24
22	30 目/98%	Aldrich	1.22	93.98	1.15	1.01
23	p.A./＞97%	Acros Organics	15.12	92.39	13.97	3.09
24	A.R.G./＞96%	Fisher Scientific	39.959	94.177	37.633	6.75
25	100 目/99.5%	ABCR	33.888	96.266	32.623	17.72
26	輕/98-100.5%	Riedel de Haen	18.329	90.342	16.558	4.17
27	A.R.G./＞96%	Fisher Scientific	17.39	92.04	16.00	2.65
28	A.R.G./＞96%	Fisher Scientific	13.00	90.26	11.74	3.67

2)製備 MDA 的實施例

製備苯胺/福馬林反應混合物時，將 2.402 克(10 毫摩爾)的硝基苯置於螺紋 V4A 鋼製容器中，並加入溶解在 8 克(250 毫摩爾)甲醇中的 0.14 克(0.25 毫摩爾)KOH。在磁力攪拌下，加入 0.2 克 Pd/活性炭催化劑(10 重量%的 Pd，Aldrich)。封閉容器並置於 180℃的油浴中。

3 小時後停止反應，過濾除去催化劑，用 HPLC(表 3)和 Nash 反應/光度法(結果：0.15 重量%的甲醛)分析混合物。然後將含有 0.29 克(3.11 毫摩爾)苯胺和 0.0106 克(0.35 毫摩爾)甲醛(苯胺與甲醛的摩爾比：A/F=8.9)的部分反應混合物(7 克)在帶磁力攪拌器的圓底燒瓶中升溫至 45℃，加入足量 HCl(水溶液)，使質子化程度為 18.5%(基於所用苯胺的摩爾數)。加入 HCl 的操作結束之後，將混合物在 45℃下攪拌 30

分鐘，然後緩慢加熱至回流溫度(大約 105℃)並在該溫度下攪拌 10 小時。反應結束後，從重整混合物中取樣進行 HPLC 分析。分析結果示於表 4。

表 3：硝基苯與甲醇反應之後的混合物組成，由 HPLC 測定

(資料以佔反應混合物總重量的重量百分比為單位)

苯胺[重量%]	硝基苯[重量%]	N-甲基苯胺[重量%]
4.19	8.91	0.08

表 4：MDA 縮合反應之後的反應混合物 HPLC 分析結果

(資料以重量百分比為單位，硝基苯未作評價)

苯胺[重量%]	4,4'-MDA[重量%]	N-甲醯基-MDA[重量%]	2,4'-MDA[重量%]	N-甲基-苯胺[重量%]	3-環物*[重量%]	4-環物*	>4-環物*
3.75	0.51	0.08	0.10	0.06	0.04	0.00	0.13

*更高縮合程度的 MDA 物質(例如，3-環物=3 個苯胺單元+2 個甲醛單元的反應產物)

雖然在上文已經對本發明進行了具體說明，但這些具體內容僅是為該說明目的所作的，本領域技術人員能在不超出權利要求所限定的本發明原理和範圍內作出變化。

五、中文發明摘要：

通過以下方法製備二苯基甲烷系列的二胺和聚胺，a)在催化劑存在下，將硝基苯和甲醇同時轉化成苯胺和甲醛，和 b)在酸性催化劑存在下，將步驟 a)中製備的苯胺和甲醛轉化成二苯基甲烷系列的二胺和聚胺。通過該方法製備的二胺和聚胺特別適用於製造二苯基甲烷系列的二異氰酸酯和聚異氰酸酯。

六、英文發明摘要：

Diamines and polyamines of the diphenylmethane series are produced by

a) converting nitrobenzene and methanol simultaneously to aniline and formaldehyde in the presence of a catalyst, and

b) converting the aniline and formaldehyde prepared in step a) to diamines and polyamines of the diphenylmethane series in the presence of an acidic catalyst.

The diamines and polyamines produced by this process are particularly useful for the production of diisocyanates and polyisocyanates of the diphenylmethane series.

十、申請專利範圍：

1. 一種製造二苯基甲烷的二胺和/或聚胺的方法，包括：

a) 在催化劑存在下，將硝基苯和甲醇反應形成苯胺和甲醛，和

b) 在酸性催化劑存在下，將步驟 a)中製備的苯胺和甲醛轉化成二苯基甲烷系列的二胺或聚胺。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 a)中所用的催化劑包括選自 Pd，Pt，Rh，Ir，Ru，Fe，Co，Ni，Cu，Al，Mg，Zr，Zn，V，Cr，Mo，W，Pb 和鑭系元素的一種或多種金屬，以元素或結合形式作為催化活性組分。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 a)是在鹼存在下進行的。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中苯胺和/或甲醛是從步驟 a)中所製備的苯胺和甲醛中部分被移除。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中進行步驟 b)之前，從步驟 a)製備的苯胺和甲醛中部分或完全分離甲酸和/或 CO 和/或 CO_2 和/或碳酸鹽和/或甲酸甲酯和/或 N-甲醯基苯胺和/或 N-甲基苯胺副產物。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中以鹽酸作為步驟 b)中的酸性催化劑。

7. 一種製備二苯基甲烷的二異氰酸酯和/或聚異氰酸酯的方法，包括：

a) 在催化劑存在下，將硝基苯和甲醇反應形成苯胺和甲

醛，

b) 在酸性催化劑存在下，將步驟 a)中製備的苯胺和甲醛轉化成二苯基甲烷系列的二胺和/或聚胺，和

c) 對步驟 b)中製備的二苯基甲烷系列的二胺和/或聚胺進行光氣化反應，形成二苯基甲烷系列的二異氰酸酯和/或聚異氰酸酯。

8. 一種製備二苯基甲烷的二胺和/或聚胺的方法，主要包括下列步驟：

a) 在催化劑存在下，將硝基苯和甲醇反應形成苯胺和甲醛，和

b) 在酸性催化劑存在下，將步驟 a)中製備的苯胺和甲醛轉化成二苯基甲烷的二胺和/或聚胺。

9. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中步驟 a)中所用的催化劑選自以元素或化合物形式的 Pd，Pt，Rh，Ir，Ru，Fe，Co，Ni，Cu，Al，Mg，Zr，Zn，V，Cr，Mo，W，Pb，鑭系金屬。

10. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中步驟 a)在鹼存在下進行。

11. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中步驟 b)在催化劑存在下進行。

12. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其特徵在於步驟 b)在鹽酸催化劑的存在下進行。

13. 一種製備二苯基甲烷的二異氰酸酯和/或聚異氰酸酯的方法，包括對由根據申請專利範圍第 8 項所述方法製備

的二苯基甲烷的二胺或聚胺進行光氣化反應。

14. 一種製備二苯基甲烷的二胺和/或聚胺的方法，包括：

a) 在催化劑存在下，將硝基苯和甲醇反應形成苯胺和甲醛，和

b) 在酸性催化劑存在下，將步驟 a)中製備的苯胺和甲醛轉化成二苯基甲烷的二胺和/或聚胺。

15. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中步驟 a)中所用的催化劑選自以金屬或化合物形式的 Pd，Pt，Rh，Ir，Ru，Fe，Co，Ni，Cu，Al，Mg，Zr，Zn，V，Cr，Mo，W，Pb，和鑭系元素。

16. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中步驟 a)在鹼存在下進行。

17. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中使用鹽酸作為步驟 b)中的酸性催化劑。

18. 一種製備二苯基甲烷的二異氰酸酯或聚異氰酸酯的方法，包括對由申請專利範圍第 14 項所述方法製備的二苯基甲烷的二胺和/或聚胺進行光氣化反應。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　　）圖。 無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無