



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I513676 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：103105964

(22)申請日：中華民國 94 (2005) 年 04 月 29 日

(51)Int. Cl. : C07C21/18 (2006.01) C07C19/08 (2006.01)
C09K5/04 (2006.01) C09K3/30 (2006.01)
C08J9/14 (2006.01)

(30)優先權：2004/04/29 美國 10/837,526

(71)申請人：哈尼威爾國際公司 (美國) HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (US)
美國(72)發明人：辛吉 拉傑 R SINGH, RAJIV R. (US)；法姆 漢格 T PHAM, HANG T. (US)；荷
倫 路易斯 E HERENA, LOUIS E. (US)；迪倫格 傑洛米 N DIRINGER, JEREMY
N. (US)；那比克 葛瑞 KNOPECK, GARY (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201235457A1 EP 0974571A2
JP 2001-500882A

審查人員：陳敏君

申請專利範圍項數：27 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

四氟丙烯及氫氟碳化物之似共沸組合物及其用途

AZEOTROPE-LIKE COMPOSITIONS OF TETRAFLUOROPROPENE AND
HYDROFLUOROCARBONS AND USES THEREOF

(57)摘要

本發明提供含四氟丙烯及氫氟碳化物之似共沸組合物及其用途，其包括在冷媒組合物、冷凍系統、發泡劑組合物、及氣溶膠推進劑中之用途。

Provided are azeotrope-like compositions comprising tetrafluoropropene and hydrofluorocarbons and uses thereof, including use in refrigerant compositions, refrigeration systems, blowing agent compositions, and aerosol propellants.

公告本

發明摘要

※ 申請案號：

103105964 (由101118424分割)

※ 申請日：

94.4.29

※IPC 分類：

~~C09K3/30, C09K3/00;~~
~~C09K5/00, C09C21/18;~~
C11D7/50

C07C 21/18 C20B 06.01
1/08
C09K 5/04
3/30
C08J 1/14

【發明名稱】

四氟丙烯及氫氟碳化物之似共沸組合物及其用途

AZEOTROPE-LIKE COMPOSITIONS OF

TETRAFLUOROPROPENE AND HYDROFLUOROCARBONS

AND USES THEREOF

【中文】

本發明提供含四氟丙烯及氫氟碳化物之似共沸組合物及其用途，其包括在冷媒組合物、冷凍系統、發泡劑組合物、及氣溶膠推進劑中之用途。

【英文】

Provided are azeotrope-like compositions comprising tetrafluoropropene and hydrofluorocarbons and uses thereof, including use in refrigerant compositions, refrigeration systems, blowing agent compositions, and aerosol propellants.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

四氟丙烯及氫氟碳化物之似共沸組合物及其用途

AZEOTROPE-LIKE COMPOSITIONS OF

TETRAFLUOROPROPENE AND HYDROFLUOROCARBONS

AND USES THEREOF

【技術領域】

本發明大體上係關於含1,1,3,3-四氟丙烯之組合物。更明確地，本發明係提供含1,1,3,3-四氟丙烯之似共沸組合物及其用途。

【先前技術】

已發現以氟碳化物為主之流體可廣泛使用在工業的許多應用上，其包括冷媒、推進劑、發泡劑、傳熱介質、及氣體介電質。由於與使用部份這些流體有關之涉嫌的環境問題(其包括與其有關之相當高的全球暖化潛值)，所以較佳使用具有低或甚至全無臭氧消耗之流體，例如，氫氟碳化物("HFC")。因此，較佳使用不含氯氟碳化物("CFC")或氫氯氟碳化物("HCFC")之流體。而且，一些HFC流體可能具有與其有關之相當高全球暖化潛值，因此較佳使用全球暖化性儘可能低且在使用性質上可維持所欲性能之氫氟碳化物或其它氟化流體。此外，較佳使用一旦沸騰及蒸發時實質上不會分餾之單組份流體或似共沸混合物。然而，由於共沸物之形成不很容易預測之事實，所以環境安全性之無分餾新混合物之鑑定很複雜。

本技藝正持續尋找以氟碳化物為主之新混合物，其可作為替代物，且被認為是CFC及HCFC之環境上更安全之取代物。特別重要的混合物為兼含氫氟碳化物及其它氟化化合物(其皆具低臭氧消耗潛值)

之混合物。此等混合物及其用途為本發明之主題。

【發明內容】

本發明者已研發幾種有助於滿足對於CFC及HCFC之替代物之持續需求。根據特定具體實施例，本發明提供似共沸組合物，其包含或本質上由下述組份組成：1,3,3,3-四氟丙烯("HFO-1234ze")(較佳為反式-1,3,3,3-四氟丙烯("反式HFO-1234ze"))及至少一選自由1,1-二氟乙烷("HFC-152a")、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷("HFC-227ea")、1,1,1,2-四氟乙烷("HFC-134a")、1,1,1,2,2-五氟乙烷("HFC-125")及2或更多這些化合物之組合所組成之群組之化合物組份。因此，本發明可藉由提供似共沸組合物以克服前述缺點，在較佳具體實施例中，該等似共沸組合物實質上不含CFC及HCFC，且具有相當恆定之沸點及汽壓特徵。

本發明之較佳組合物傾向於具有可以使其特別適用於許多應用之特徵，其包括可作為汽車空調與熱泵系統、及固定式空調及冷凍中之冷媒。更詳細地，申請者已認知本發明組合物傾向於具有相當低之全球暖化潛值("GWP")，較佳小於約1000，更佳小於約500，又更佳小於約150。本發明組合物之較佳具體實施例亦傾向於具有比習知HFC冷媒(例如，HFC-134a)更高或類似之冷凍量。因此，申請者已認知可以充份使用此等組合物在許多應用上，其包括作為冷媒、氣溶膠、及其它應用中之CFC(例如，二氯二氟甲烷(CFC-12))、HCFC(例如，氯二氟甲烷(HCFC-22))、及HFC(例如，四氟乙烷(HFC-134a))與HFCs及CFC之組合(例如，CFC-12與1,1-二氟乙烷(HFC-152a)之組合，呈73.8：26.2質量比率之該CFC-12：HFC-152a之組合被稱為R-500)之取代物。

此外，申請者已意外地認知本發明該等似共沸組合物存在，且很容易藉由文中之教示形成。因此，本發明一方面係提供製備似共沸組合物之方法，其包括以下步驟：合併HFO-1234(較佳為HFO-

1234ze，又更佳為反式HFO-1234ze)、及一選自由1,1-二氟乙烷("HFC-152a")、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷("HFC-227ea")、1,1,1,2-四氟乙烷("HFC-134a")、1,1,1,2,2-五氟乙烷("HFC-125")及2或更多這些化合物之組合所組成之群組之化合物，其合併量可有效製備似共沸組合物。

文中所使用該名詞"HFO-1234"指所有四氟丙烯。該等四氟丙烯包括HFO-1234yf及順式-與反式-1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze)。文中所使用該名詞"HFO-1234ze"通常指1,3,3,3-四氟丙烯，和其是否為該順式-或反式-型式無關。文中使用該等名詞"順式HFO-1234ze"及"反式HFO-1234ze"以分別描述1,3,3,3-四氟丙烯之順式-及反式-型式。因此該名詞"HFO-1234ze"在其範圍內包括順式HFO-1234ze、反式HFO-1234ze、及所有這些之組合及混合物。

雖然順式HFO-1234ze及反式HFO-1234ze之性質在至少某些方面上係不同，且雖然本發明該等似共沸組合物主要以反式HFO-1234ze為主，但是已預期該順式HFO-1234ze型式可存在於特定具體實施例中，其存在量並不會使該似共沸組合物之基本性質失效。因此，應瞭解該等名詞"HFO-1234ze"及1,3,3,3-四氟丙烯係皆指立體異構物，且該名詞之使用有意表示各該順式-及反式-型式皆適用及/或除非另有指定，其可用於上述目的。

HFO-1234化合物為已知物質，且列示於Chemical Abstracts資料庫內。藉由含鹵素之各種飽和及不飽和C3化合物之催化氣相氟化反應以製備氟丙烯(例如， $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$)之方法在美國專利第2,889,379號、第4,798,818號、及第4,465,786號中有描述，各專利以引用的方式併入本文中。歐洲專利EP 974,571(其亦以引用的方式併入本文中)揭示藉由於高溫下在氣相中使用以鉻為主之觸媒接觸1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)或在液相中使用KOH、NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 接觸1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)以製備1,3,3,3-四氟丙烯之方法。此

外，製備根據本發明化合物之方法在申請中之美國專利申請案名稱為 "Process for Producing Fluoropropenes"(代理人案號為 H0003789(26267))中有廣泛說明，該申請案亦以引用的方式併於本文中。

此外，申請者已認知本發明該等似共沸組合物之性質可以使其適用於作為或在許多應用工作為傳熱組合物(其包括汽車空調及熱泵系統之冷媒，及固定空調、熱泵及冷凍系統之冷媒)、發泡劑、推進劑及滅菌劑。因此，本發明又其它方面係提供一或多種本發明似共沸組合物及其製法與其它用途。

在另一具體實施例中，本發明該等組合物可單獨或併用已知推進劑以作為可噴灑組合物中之推進劑。該等推進劑組合物包含本發明該等組合物，更佳基本上由該等組合物組成，且又更佳由該等組合物組成。欲與惰性成份、溶劑、及其它性質一起噴灑之該等活性成份亦可存在於該可噴灑混合物內。該可噴灑組合物較佳為氣溶膠。欲噴灑之合適活性物質包括(但不限於)化粧品用物質，例如、除臭劑、香料、噴霧髮膠水、去污溶劑、潤滑劑、及藥用物質，例如，抗氣喘藥物。

本發明組合物在包括氣溶膠組合物之方法及系統(特別在醫藥組合物、去汙組合物、及其它可噴灑組合物中)方面特別有利。熟悉本技藝者很容易可不需要過度實驗即可修飾該等組合物以適用於此等應用。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

似共沸組合物

如文中使用，該名詞"似共沸"就其廣義而言，係意指兼含具完全共沸性之組合物及其性質似共沸混合物之組合物。自基本原則可知，

可藉由壓力、溫度、液體組成、及氣體組成以定義一流體之熱力學狀態。共沸混合物為具2或更多組份之系統，其中該液體組成及氣體組成於指定壓力及溫度下皆相同。實務上，其意指共沸混合物之組份具恆沸性，且於相變期間，不能被分離。

似共沸組合物具恆沸性或基本上具恆沸性。換言之，就似共沸組合物而言，於沸騰或蒸發期間所形成之蒸氣之組成與原有液體組成相同或實質上相同。因此，就沸騰或蒸發而言，該液體組成之變化(即使有也極少)僅極微或可忽視之程度。其與非似共沸組合物大不相同，於沸騰或蒸發期間，非似共沸組合物中之該液體組成有相當程度之變化。在該等指定範圍內，本發明所有似共沸組合物及這些範圍以外之特定組合物具似共沸性。

本發明該等似共沸組合物可包括不會形成新似共沸系統之額外組份或不包含在該第一蒸餾餾出物內之額外組份。該第一蒸餾餾出物為於總回流條件下，該蒸餾塔顯示穩態操作後所得之第一餾出物。一種測定一組份之添加是否可形成本發明以外之新似共沸系統的方法為，於預期可以將非共沸混合物分離成其個別組份之條件下，使用該組份以蒸餾該組合物試樣。若含該額外組份之混合物具非似共沸性，該額外組份可以自該等似共沸組份中分餾。若該混合物具似共沸性，則可得到一些限定量之第一蒸餾餾出物，其包含所有具恆沸性或其作用如同單一物質之該等混合物組合物。

自上述可推斷似共沸組合物之另一特徵為有許多含相同組份(呈不同比例)之不同組合物，其具似共沸性或恆沸性。該等名詞"似共沸性"及"恆沸性"有意涵蓋所有此等組合物。如一實例所述，眾所週知於不同壓力下，具特定共沸物之組合物至少有稍微變化，該組合物之沸點也一樣。因此，具A及B之共沸物代表獨特的關係種類，但是根據溫度及/或壓力可具有可變組成。由此可見，就似共沸組合物而

言，有許多含相同組份(呈不同不例)之不同組合物，其具似共沸性。如文中使用之該名詞"似共沸性"有意涵蓋所有此等組合物。

本技藝皆已公認不可能預測共沸物之形成(見，例如，美國專利第5,648,017號(第3段，第64至65行)及美國專利第5,182,040號(第3段，第62至63行)，其皆以引用的方式併入本文中)。申請者已意外發現HFO-1234及HFC(特別為上述之HFC)可形成似共沸組合物。

根據某些較佳具體實施例，本發明該等似共沸組合物包含有效量之HFO-1234及上述HFC，且較佳本質上由該有效量之HFO-1234及上述HFC組成。如文中使用該名詞"有效量"係指一旦併用其它組份可形成本發明似共沸組合物之各組份之數量。

可藉由合併有效量之HFO-1234及一較佳呈流體型式之選自由1,1-二氟乙烷("HFC-152a")、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷("HFC-227ea")、1,1,1,2-四氟乙烷("HFC-134a")、1,1,1,2,2-五氟乙烷("HFC-125")及2或更多這些組份之組合所組成之群組的組份，以製備本發明該等似共沸組合物。可修飾本技藝已知多種用以合併2或更多組份以形成組合物之方法中之任一種，以適用於製備似共沸組合物之本發明之方法。例如，可藉由人工及/或藉由機器混合、摻合或以其它方式合併反式HFO-1234ze及HFC-152a或藉由2或更多此等步驟之組合以作為分批或連續反應及/或製程之一部份根據文中之揭示文，不需要過度實驗，熟悉本技藝者可以很容易製備根據本發明之似共沸組合物。

此等似共沸組合物較佳包含(較佳基本上由以下各組份組成)自大於零至約99重量%之HFO-1234(較佳為反式HFO-1234ze)，及自約1重量%至小於100重量%之一或多選自由1,1-二氟乙烷("HFC-152a")、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷("HFC-227ea")、1,1,1,2-四氟乙烷("HFC-134a")、及1,1,1,2,2-五氟乙烷("HFC-125")所組成之群組之組份。熟悉本技藝者應瞭解該反式HFO-1234ze之製法通常可導致產物包含小比

例之非反式HFO-1234ze之化合物。例如，可普遍預期命名為反式HFO-1234ze之產物包含較少百分比(例如，約0.5重量%至高約1重量%)之其它組份，其特別包括順式HFO-1234ze及/或HFO-1234yf。文中所使用該名詞"基本上由反式HFO-1234ze組成"有意廣泛包括此等組合物。

本發明似共沸組合物更佳包含(及較佳基本上由以下組份組成)自約5重量%至約90重量%之HFO-1234(較佳為反式HFO-1234ze)，及自約10重量%至約90重量%之一或多選自由1,1-二氟乙烷("HFC-152a")、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷("HFC-227ea")、1,1,1,2-四氟乙烷("HFC-134a")、及1,1,1,2,2-五氟乙烷("HFC-125")所組成之群組之組份。其它較佳組合物包括(或基本上由以下組份組成)大於零至約60重量%之HFO-1234(較佳為反式HFO-1234ze)，及自約40重量%至小於100重量%之一或多選自由1,1-二氟乙烷("HFC-152a")、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷("HFC-227ea")、1,1,1,2-四氟乙烷("HFC-134a")、及1,1,1,2,2-五氟乙烷("HFC-125")所組成之群組之組份。除非另有指定，文中所述之所有重量百分比係以該HFO-1234之總重為基準計，且該一或多組份選自該似共沸組合物中之所指示基團。

根據某些較佳具體實施例，該反式HFO-1234ze似共沸組合物之沸點於約14 psia下為自約-15₁C至約-50₁C，且又更佳自約-28₁C至約-50₁C。在某些較佳具體實施例中，該等組合物之沸點為約-23₁C ∇2₁C。在其它較佳具體實施例中，該等組合物之沸點為約-18₁C ∇1₁C。此外，在其它較佳具體實施例中，該等組合物之沸點為約-47₁C ∇2₁C。含該HFO-1234之本發明組合物實質上為均勻之似共沸組合物。

HFO-1234/HFC-134a

本發明之某些較佳具體實施例提供含反式HFO-1234ze及HFC-

134a之似共沸組合物。本發明該等新穎似共沸組合物較佳包含有效量之反式HFO-1234ze及HFO-134a。這些具體實施例較佳提供似共沸組合物，其含(且較佳本質上由以下組份組成)自大於零至約75重量%之反式HFO-1234ze及自約25重量%至小於100重量% HFC-134a，更佳自大於零至約60重量%之反式HFO-1234ze及自約40重量%至小於100重量%之HFO-134a，且又更佳自約1重量%至約40重量%之反式HFO-1234ze及自約60重量%至約99重量%之HFC-134a。在某些較佳具體實施例中，該等似共沸組合物包含(且較佳本質上由以下組份組成)自約5重量%至約35重量%之反式HFO-1234ze及自約65重量%至約95重量%之HFO-134a。

本發明該等HFO-1234/HFC-134a組合物之沸點於約14 psia下較佳為自約-26₁C至約-23₁C。

本發明該等HFO-1234/HFO-134a組合物之沸點於約14 psia下較佳為約-25₁C ∇3₁C。在某些具體實施例中，該等組合物之沸點於約14 psia下較佳為約-25₁C ∇2₁C，且又更佳-25₁C ∇1₁C。

這些具體實施例之HFO-1234較佳為反式HFO-1234ze。

HFO-1234/HFC-125

在某些其它較佳具體實施例中，本發明提供含反式HFO-1234ze及HFC-125之似共沸組合物。本發明此等新穎似共沸組合物包含(或基本上由以下組份組成)有效量之反式HFO-1234ze及HFC-125。這些具體實施例較佳提供似共沸組合物，其包含(且較佳基本上由以下組份組成)自大於零至約99重量%之反式HFO-1234ze及自約1重量%至小於100重量%之HFC-125，更佳自大於零至約75重量%之反式HFO-1234ze及自約25重量%至小於100重量%之HFC-125，又更佳自約大於零至約60重量%之反式HFO-1234ze及自約40至小於100重量%之HFC-125，又更佳自約1重量%至約40重量%之反式HFO-1234ze及自約60重量%至約

99重量%之HFC-125。在某些較佳具體實施例中，該等似共沸組合物包含(且較佳基本上由以下組份組成)自約2重量%至約15重量%之反式HFO-1234ze及自約85重量%至約98重量%之HFO-125。

其它較佳具體實施例包含(或基本上由以下組份組成)自大於零至約45重量%之反式HFO-1234ze及自約55至小於100重量%之HFC-125。

本發明該等HFO-1234/HFC-125組合物之沸點於約14 psia下較佳為-44₁C至約-50₁C。

本發明該等HFO-1234/HFC-125組合物之沸點於約14 psia下較佳為約-47₁C ∇2₁C，更佳為-47₁C ∇1₁C。

HFO-1234/HFC-152a

在某些其它較佳具體實施例中，本發明提供含反式HFO-1234ze及HFC-152a之似共沸組合物。本發明該等新穎似共沸組合物較佳包含(或基本上由以下組份組成)有效量之反式HFO-1234ze及HFC-152a。這些具體實施例較佳提供似共沸組合物，其包含(且較佳由以下組份組成)自大於零至約99重量%之反式HFO-1234ze及自約1重量%至小於100重量%之HFC-152a，更佳自大於零至約50重量%之反式HFO-1234ze及自約50重量%至小於100重量%之HFC-152a，且又更佳自約大於零至約40重量%之反式HFO-1234ze及自約60重量%至小於100重量%之HFC-227ea。在某些較佳具體實施例中，該等似共沸組合物包含(且較佳基本上由以下組份組成)自約15重量%至約30重量%之反式HFO-1234ze及自約70重量%至約85重量%之HFO-152a。

本發明該等HFO-1234/HFC-152a組合物之沸點於約14 psia下較佳為自約-22₁C至約-24₁C。

本發明該等HFO-1234/HFO152a組合物之沸點於約14 psia下較佳為約-23₁C ∇2₁C。在某些具體實施例中，該等組合物之沸點於約14 psia下較佳為約-23₁C ∇1₁C。

這些具體實施例之HFO-1234較佳為反式HFO-1234ze。

HFO-1234/HFC-227ea

本發明之某些較佳具體實施例提供含反式HFO-1234ze及HFC-227ea之似共沸組合物。本發明該等新穎似共沸組合物較佳包含有效量之反式HFO-1234ze及HFO-227ea。這些具體實施例較佳提供包含且較佳基本上由以下組份組成之似共沸組合物：自大於零至約75重量%之HFC-227ea及自約25重量%至小於100重量%之反式HFO-1234ze，更佳自大於零至約60重量%之HFC-227ea及自約40重量%至小於100重量%之反式HFO-1234ze，且又更佳自約1重量%至約40重量%之HFC-227ea及自約60重量%至約99重量%之反式HFO-1234ze。在某些較佳具體實施例中，該等似共沸組合物包含(且較佳基本上由以下組份組成)自約5重量%至約35重量%之HFC-227ea及自約65重量%至約95重量%之反式HFO-1234ze。

本發明該等HFO-1234/HFC-227ea組合物之沸點於約14 psia下較佳為自約-17₁C至約-19₁C。

本發明該等HFO-1234/HFO-227ea組合物之沸點於約14 psia下較佳為約-18₁C ∇2₁C，且又更佳約-18₁C ∇1₁C。

這些具體實施例之HFO-1234較佳為反式HFO-1234ze。

組合物添加劑

本發明該等似共沸組合物可進一步包含各種額外添加劑(其包括潤滑劑、安定劑、金屬鈍化劑、抑蝕劑、燃燒抑制劑等)中之任一種。

根據某些具體實施例，本發明該等似共沸組合物進一步包含安定劑。可使用適於安定本發明似共沸組合物之各種化合物中之任一種。某些較佳安定劑之實例包括安定劑組合物，其包含以安定化二稀為主之化合物、及/或酚化合物、及/或選自由芳香族環氧化合物、烷

基環氧化物、烯基環氧化物、及其2或更多種之組合所組成之群組的環氧化物。

在某些較佳具體實施例中，本發明該等組合物進一步包含潤滑劑。各種習知及非習知潤滑劑中之任一種可使用於本發明該等組合物中。該潤滑劑之一重要要求為當用於致冷系統時，必需有足夠的潤滑劑返回該系統之壓縮機，以致使該壓縮機經潤滑。因此，可部份藉由該冷媒/潤滑劑特性及部份藉由欲使用該潤滑劑之該系統之特性，以決定供任一特定系統用之潤滑劑之合適性。合適之潤滑劑實例通常包括此等普遍使用於利用或計劃利用氫氟碳化物(HFC)冷媒、氯氟碳化物冷媒及氫氯氟碳化物冷媒之冷凍機器中之潤滑劑，其包括礦物油、聚矽氧油、聚烷基苯(有時候稱為PAB)，多元醇酯(有時候稱為POE)、聚伸烷基二醇(有時候稱為PAG)、聚伸烷基二醇酯(有時候稱為PAG酯)、聚乙烯醚(有時候稱為PVE)、聚(α -烯烴)(有時候稱為PAO)及鹵烴油，特別為聚(氯三氟乙烯)等。礦物油(其包括石蠟油或環烷系油)在市面上有售。市售之礦物油包括得自Witco之Witco LP250(註冊商標)，得自Shrieve Chemical之Zerol 300(註冊商標)、得自Witco之Sunisco 3GS、及得自Calumet之Calumet R015。市售之聚烷基苯潤滑劑包括Zerol 150(註冊商標)。市售之酯包括新戊基二醇二壬酯，其以Emery 2917(註冊商標)及Hatcol 2370(註冊商標)購得。市售之PAG包括得自Ford之Motocraft PAG Refrigerant Compressor Oil，及得自Dow之類似產品。市售之PAO包括得自CPI Engineering之CP-4600。市售之PVE得自Idemitsu Kosan。市售之PAG酯得自Chrysler。其它有用之酯包括磷酸酯、二元酸酯、及氟酯。

就使用或計劃使用HFC之冷凍系統(尤其就含壓縮冷凍、空調(特別為汽車空調)及熱泵之系統)而言，通常較佳使用PAG、PAG酯、PVE、及POE作為潤滑劑。就使用或計劃使用CFC或HCFC之冷凍系統

而言，通常較佳使用礦物油或PAB作為潤滑劑。在某些較佳具體實施例中，本發明之潤滑劑為由碳、氫及氧所組成之有機化合物，且其所包含之氧對碳之比率與使用量一起可以使該冷媒具有有效溶解性及/或混溶性，以確保該潤滑劑可充份返回該壓縮機。該溶解性或混溶性較佳存在於自約-30°C至70°C之至少一溫度下。

在某些具體實施例中，更特佳為PAGs及PAG酯，因為其目前被使用於特定應用上，例如，最初設備之移動式空調系統。在其它某些具體實施例中，更特佳為多元醇酯，因為其目前被使用於特定非移動式應用上，例如，住宅用、商業用、及工業用空調及冷凍系統。當然，可以使用具不同潤滑劑種類之不同混合物。

組合物之用途

本發明組合物可使用於多種應用上。例如，本發明一具體實施例係關於含本發明似共沸組合物之傳熱組合物，例如，致冷劑組合物。本發明該等傳熱組合物通常可經修飾以適用於傳熱應用上，亦即，作為加熱及/或冷卻介質。雖然已預期本發明該等組合物可包括以廣範圍不同之含量與一或更多其它化合物或化合物之組合物組合之本發明似共沸組合物，但是通常較佳為本發明之傳熱組合物(其包括致冷劑組合物)基本上由該似共沸組合物組成，且在一些具體實施例中，由該似共沸組合物組成。

本發明該等傳熱組合物可使用於多種冷凍系統中之任一種，其包括空調(其包括固定式及移動式空調系統)、冷凍系統、熱泵系統等。在某些較佳具體實施例中，本發明該等組合物可使用於原先經設計以使用HFC冷媒(例如，HFC-134a)或HCFC冷媒(例如，HCFC-22)之冷凍系統中。本發明該等較佳組合物傾向具有HFC-134a及其它HFC-冷媒之許多所欲特性(其包括非可燃性)，及低或比習知HFC-冷媒還低之GWP及實質上類似於或實質上不輸給此等冷媒之冷凍量，且較佳

與此等冷媒之冷凍量一樣高或更高。更詳細地，申請者已認知本發明組合物傾向具有相當低全球暖化潛值("GWP")，較佳小於約1000，更佳小於約500，且又更佳小於約150。此外，本發明該等組合物之相當恆沸性質，使其比某些習知HFCs(例如，R-404A或HFC-32、HFC-125及HFC-134a之組合，呈約23：25：52重量比之HFC-32：HFC-125：HFC-134a組合稱為R-407C)更適於作為許多應用之冷媒劑。本發明之傳熱組合物更特佳可作為HFC-134、HFC-152a、HFC-22、R-12及R-500之取代物。亦咸信本發明組合物適於作為其它應用中之上述組合物(例如，氣溶膠、發泡劑等)之取代物。

在某些其它較佳具體實施例中，本發明組合物通常用於傳熱系統，且特別可用於原先經設計以使用CFC-冷媒之冷凍系統。本發明之較佳冷凍組合物可使用之含CFC-冷媒傳統上使用之潤滑劑(例如，礦物油、聚烷基苯、聚仲烷基二醇等)之冷凍系統中或可以與習HFC致冷劑傳統上使用之其它潤滑劑一起併用。

如文中使用，該名詞"冷凍系統"通常指使用冷媒以提供冷卻作用之任何系統或裝置或任何部份之此系統或裝置。此等冷凍系統包括，例如，空調機、電冰箱、冰水機(其包括使用離心壓縮機之冰水器)、輸運冷凍系統、商業冷凍系統等。

在某些具體實施例中，本發明該等組合物可使用以替換含HFC、HCFC、及/或CFC-冷媒及其習用之潤滑劑之冷凍系統。本方法較佳包括再裝填一含有欲替換之冷媒、及潤滑劑之冷媒系統，其包括以下步驟：(a)自該冷凍系統移除欲替換之冷媒，並保持大部份潤滑劑在該系統內；及(b)將本發明組合物導入該系統內。如文中使用，該名詞"大部份"通常指移除該含氯冷媒之前，潤滑劑之數量為該冷凍系統之潤滑劑含量之至少約50重量%。根據本發明該系統內之大部份潤滑劑為原先該冷凍系統之潤滑劑含量之至少約60%的數量，且更佳為至少

約70%之數量。如文中使用，該名詞"冷凍系統"通常指使用冷媒以提供冷卻作用之任何系統或裝置或任何部份之此系統或裝置。此等冷凍系統包括，例如，空調機、電冰箱、冰水機、輸運冷凍系統、商業冷凍系統等。

許多現有冷凍系統目前皆適用現有冷媒，且咸信本發明該等組合物適用於許多此等系統，且該系統可或可不經修飾。在許多應用中，本發明該等組合物之一優點為可以作為目前以特定冷媒為主之較小型系統(例如，此等需要小冷凍量，因此需要相當小的壓縮機排量之系統)之取代物。而且，在較佳使用本發明之較低冷凍量之冷媒組合物的具體實施例中，基於，例如，可取代具較高冷凍量之冷媒之效率，本發明組合物之此等具體實施例可提供潛在優點。因此，在特定具體實施例中較佳使用本發明組合物(特別為含大比例之本發明似共沸組合物之組合物)作為下述現有冷媒之取代物，且在某些具體實施例中，本質上由本發明似共沸組合物組成，該等現有冷媒之實例為，例如，HFC-134a；CFC-12；HCFC-22；HFC-152a；全氟乙烷(HFC-125)、三氟乙烷(HFC-143a)及四氟乙烷(HFC-134a)之組合(呈約44：52：4重量比率之該HFC-125：HFC-143a：HFC-134a組合稱為R-404A)；二氟甲烷(HFC-32)及五氟乙烷(HFC-125)之組合(呈約50：50重量比率之該HFC-32：HFC-125組合稱為R-410A)；CFC-12及1,1-二氟乙烷(HFC-152a)之組合(呈73.8：26.2重量比率之該CFC-12：HFC-152a組合稱為R-500)；及HFC-125與HFC-143a之組合(呈50：50重量比率之該HFC-125：HFC-143a組合稱為R-507A)。在特定具體實施例中，亦可有利地使用本發明組合物以取代自呈約20：40：40重量比率之該HFC-32：HFC-125：HFC134a組合(其稱為R-407A)或呈約15：15：70重量比率之該HFC-32：HFC-125：HFC134a組合(其稱為R-407D)形成之冷媒。本發明之傳熱組合物更特佳可作為R-22、R-32、

R-404A、R-407A、R-407C、R-407D、R-410A及R-507A之取代物。亦咸信本發明組合物適於作為其它應用中之上述組合物(例如，氣溶膠、發泡劑等)之取代物。

在特定應用上，本發明該等冷媒潛在上可以使較大排量之壓縮機得到有利之應用，藉以得到比其它冷媒(例如，HFC-134a)更佳之能源效率。因此本發明該等冷媒組合物依冷媒取代應用之能源原則，可得到競爭性優勢。已預期本發明該等組合物在商業空調及冷凍系統中習用之冰水機中亦具有優點(在原有系統中或當作為例如，CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、R-404A、R-410A、R-407C、R-500及R-507A等之冷媒之取代物)。在某些此等具體實施例中，本發明組合物較佳包含自約0.5至約30重量%(在某些情況下，更佳0.5至約15重量%)之附加燃燒抑制劑。關於這點，應注意在特定具體實施例中，本發明組合物之該似共沸組合物中之HFO-1234ze組份及其它化合物，相對於該組合物中之其它組份，可作為燃燒抑制劑。例如，在該組合物中之其它組份比HFO-1234ze更具可燃性之情況下，HFO1234-ze可用以抑制該其它組份之易燃性。因此，該組合物中之具有燃燒抑制劑功用之任何額外組份有時候在文中稱為附加燃燒抑制劑。

在特定具體實施例中，本發明該等傳熱組合物可包含共冷媒，其包括，例如，HFC、HCFC及CFC，該等共冷媒包括一或多下述化合物，並包括其任何及所有異構物：

三氯氟甲烷(CFC-11)

二氯氟甲烷(CFC-12)

二氟甲烷(HFC-32)

1,1,1,3,3,3-七氟丙烷(HFC-236fa)

1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)

1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)

水

CO₂

根據該組合物之特定應用，可以在數量上合併相對量之任一上述組份及本發明組合物所含之任一額外組份，且所有此等相對量被認為在其範圍內，其限制條件為此等組份較佳不會使文中所述之較佳組合物之似共沸性質失效。

本發明方法、系統及組合物因此可適用於汽車空調系統及裝置、商業冷凍系統及裝置、冰水機(其包括利用離心壓縮機之系統)、住宅冰箱及冷凍機、一般空調系統、熱泵等。

可使用各種方法中之任一種以自冷凍系統移除欲取代之冷媒，並移除少於該系統所含之大部份潤滑劑。例如，相對於傳統以烴為主之潤滑劑，由於冷媒具相當揮發性(冷媒之沸點通常小於10°C，然而礦物油之沸點通常超過200°C)，在該潤滑劑為以烴為主之潤滑劑之具體實施例中，該移除步驟很容易進行，其係藉由自含液態潤滑劑之冷凍系統中將呈氣態之含氟冷媒抽出。可以使用本技藝已知之許多方法中之任一種進行此移除步驟，其包括使用冷媒回收系統，例如，由Ohio之Robinair製造之回收系統。或者，可以將冷抽空之冷媒容器連接至冷凍系統之低壓側，因此該氣態冷媒可被抽入該已抽空之容器內並移除。而且，可以將壓縮器連接至冷凍系統，以自該系統將該冷媒抽至抽空容器內。根據以上揭示文，熟悉本技藝者很容易自冷凍系統移除含氟潤滑劑，並提供具有以烴為主之潤滑劑及實質上無根據本發明之含氟冷媒之冷凍系統。

可以在本發明中使用能將本發明冷媒組合物導至冷凍系統之各種方法之任一種。例如，一方法包括將一冷媒容器連接至冷凍系統之低壓側，並啟動該冷凍系統壓縮機以將冷媒送入該系統內。在此等具

體實施例中，可按比例放置該冷媒容器，因此可監測進入該系統內之冷媒組合物之數量。當所欲數量之冷媒組合物業經導入該系統內時，停止裝填。或者，熟悉本技藝者已知之多種裝填工具在市面上有售。因此，根據以上揭示文，熟悉本技藝者很容易將本發明該等冷媒組合物導入根據本發明之冷凍系統內，且不需過度實驗。

根據某些其它實例，本發明提供含本發明冷媒之冷凍系統及藉由冷凝及/或汽化本發明組合物以產生加熱作用或冷卻作用之方法。在某些較佳具體實施例中，該冷卻(其包括其它液體之直接或間接冷卻或物體之直接或間接冷卻)之方法包括冷凝含本發明似共沸組合物之冷媒組合物，其後汽化該欲冷卻流體或物體附近之該冷媒組合物。加熱物件之某些較佳方法包括冷凝該欲加熱流體或物體附近之含本發明似共沸組合物之冷媒組合物，其後汽化該冷媒組合物。如文中使用，該名詞"物體"不僅意指無生命物件，而且指活組織，其通常包括動物組織，尤其人類組織。例如，本發明之特定方面包括為了一或多治療目的(例如，止痛技術)，施用本發明組合物至人類組織以作為預備麻醉劑或作為治療法之一部份(其包括減少該欲治療身體之體溫)。在特定具體實施例中，施用至該物體之方法包括較佳在具有單向排放閥及/或噴嘴之加壓容器內，在壓力下提供呈液體型式之本發明組合物，並藉由噴灑或施用該組合物至該物體以自該加壓容器釋放該液體。根據文中之揭示文，熟悉本技藝者很容易加熱及冷卻根據本發明之物件，且不需要過度實驗。

申請者已發現在本發明之系統中，許多該等重要之冷凍系統性能參數相當接近R-134a之參數。由於許多現有冷凍系統業經設計供R-134a或其性質與R-134a類似之其它冷媒使用，所以熟悉本技藝者應瞭解低GWP及/或低臭氧消耗冷媒之實質優點為可作為R-134a或類似冷媒之替代物，且對於該系統之修飾相當少。已預期本發明特定具體實

施例可提供替換方法，其包括以本發明組合物替代現有系統內之冷媒，且不需量大程度修飾該系統。在某些較佳具體實施例中，該替代步驟為直接替代步驟(drop-in replacement)，其意義為不需要大程度地再設計該系統及並不需要替換主要項目之設備，即可適應本發明之冷媒。在某些較佳具體實施例中，該等方法包括直接替代步驟，其中該系統之容量為至少約70%(較佳至少約85%又更佳至少約90%)替代前之該系統容量。在某些較佳具體實施例中，該等方法包括直接替代步驟，其中該系統之抽吸壓力及/或排放壓力又更佳皆為至少約70%(更佳至少約90%，又更佳至少約95%)替代前之該系統容量。在某些較佳具體實施例中，該等方法包括直接替代步驟，其中該系統之質量流量為至少約80%(又更佳至少90%)替代前之該系統容量。

在另一具體實施例中，本發明該等似共沸組合物可單獨或併用已知推進劑以作為可噴灑組合物之推進劑。該推進劑組合物包含(更佳基本上由以下組合物組成，又更佳由以下組合物組成)本發明該等似共沸組合物。欲與惰性成份、溶劑、及其它物質一起噴灑之該活性成份亦可存在於該可噴灑混合物內。該可噴灑組合物較佳為氣溶膠。欲噴灑之合適活性物質包括(但不限於)化粧用物質(例如，除臭劑、香料、噴霧髮膠水、及清潔劑)、及醫用物質(例如，抗氣喘藥物)。文中使用之該名詞"醫用物質"廣義上包括任何及所有能有效(或至少被認為有效)治療、診斷、減緩疼痛、及類似治療法之物質，因此可包括，例如，藥物及生物活性物質。

本發明另一具體實施例係關於含一或多本發明似共沸組合物之發泡劑。通常，該發泡劑可包括廣範圍不同含量之本發明似共沸組合物。然而，通常較佳為該等發泡劑之本發明似共沸組合物之含量為該發泡劑之至少約5重量%，且又更佳至少約15重量%。在某些較佳具體實施例中，該發泡劑包含至少約50重量%之本發明組合物，且在特定

具體實施例中，該發泡劑基本上由本發明似共沸組合物組成。在某些較佳具體實施例中，除了該等組合物外，該發泡劑尚包括共發泡劑、填料、汽壓改質劑、燃燒抑制劑、安定劑及類似佐劑中一或多種。

在其它具體實施例中，本發明提供可發泡組合物及製備發泡體之方法。本發明該等可發泡組合物通常包括一或多可形成具有通常呈多泡狀結構之發泡體之組份，及根據本發明之發泡劑。在特定具體實施例中，該一或多組份包含可形成發泡體及/或可發泡組合物之熱固性組合物。熱固性組合物之實例包括聚胺基甲酸酯及聚異三聚氰酸酸酯發泡體組合物、與酚系發泡體組合物。在此等熱固性發泡體具體實施例中，可發泡組合物包含一或多本發明似共沸組合物以作為發泡劑或作為2或更多份可發泡組合物中之一部份，如本技藝所熟知，該組合物較佳包含一或多可以於合適條件下反應並發泡以形成發泡體或多泡孔結構之額外組份。在某些其它具體實施例中，該一或多組份包括熱塑性材料，特別為熱塑性聚合物及/或樹脂。熱塑性發泡體組份之實例包括聚烯烴，例如，聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)及聚對苯二甲酸乙二酯(PET)；及自其形成之發泡體，較佳為低密度發泡體。在特定具體實施例中，該熱塑性可發泡組合物為可擠製組合物。

尤其根據文中之揭示文，熟悉本技藝者應瞭解，形成及/或添加本發明該發泡劑至該可發泡組合物之順序及方式通常並不會影響本發明之操作性。例如，就該等可擠製發泡體而言，該發泡劑之各組份、及甚至本發明該等組份，可以在導至該擠製設備之前不經混合，或甚至該等組份並未添加至該擠製設備之相同位置。因此，在特定具體實施例中，較佳將該發泡劑之一或多組份導至該擠製機之第一位置，其係位於該發泡劑之一或多其它組份之添加位置的上游，除非該等組份會在該擠製機內一起混合及/或以此方式更有效地操作。然而，在特

定具體實施例中，可事先合併該發泡劑之2或更多組份，並直接一起導入該可發泡組合物內，或作為預混物之一部份然後進一步將該預混物部份添加至該可發泡組合物之其它部份中。

本發明亦係關於發泡體，及較佳為自含本發明組合物之聚合物發泡體調配物製成之閉孔發泡體，其較佳作為發泡劑之一部份。

在某些較佳具體實施例中，亦可以將分散劑、泡孔安定劑、界面活性劑及其它添加劑併入本發明該等發泡劑組合物內。可視需要，但是，較佳添加界面活性劑以作為泡孔安定劑。一些代表性材料係以品名DC-193、B-8404、及L-5340出售，這些商品通常為聚矽氧烷聚氧伸烷基嵌段共聚物，例如，此等在美國專利第2,834,748號、第2,917,480號、及第2,846,458號(其各以引用的方式併入本文中)中所揭示之嵌段共聚物。該發泡劑之其它視需要選用之添加劑可包括阻燃劑或燃燒抑制劑，例如，三(2-氯乙基)磷酸酯、三(2-氯丙基)磷酸酯、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯、三(1,3-二氯丙基)磷酸酯、磷酸二銨、各種鹵化芳香族化合物、氧化銻、鋁三水合物、聚氯乙烯等。

可使用本技藝熟知之任何方法，例如，此等在"*Polyurethanes Chemistry and Technology*," Volumes I and II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, NY(其以引用的方式併入本文中)中所述之方法，或可根據本發明之發泡體具體實施例修飾該等方法。

本發明該等似共沸組合物之其它用途包括作為溶劑、清潔劑等之用途。熟悉本技藝者很容易修飾本發明組合物以供使用於此等應用，且不需要過度實驗。

實例

以下實例進一步說明本發明，該實例係用以例證本發明，但是無論如何並非用以限制本發明。就實例1至4而言，使用

Swietolski在他的著作 *AEbulliometric Measurements* (Reinbold, 1945)中所述之一般種類之沸點計。

實例1

使用另外配備石英溫度計(Quartz Thermometer)之由在頂部具有冷凝器之真空套管組成的沸點計。將約21克HFC-134a裝入該沸點計內，然後以小的測定增量，添加HFO-1234ze。當添加HFO-1234至HFC-134a時，發現溫度下降，其表示形成二元最小沸點共沸物。自大於約零至約51重量%之HFO-1234ze，該組合物之沸點變化約1.3°C或更小。分析表1所示之該等二元混合物，且該等組合物之沸點變化小於約2°C。在此範圍內，該等組合物具有共沸及/或似共沸性質。

表1

於14.41 psia下之HFO-1234/HFC-134a組合物

T(C)	134a之重量%	反式-1234ze之重量%
-25.288	100.00	0.00
-25.522	99.07	0.93
-25.581	95.01	4.99
-25.513	91.74	8.26
-25.444	86.21	13.79
-25.366	77.87	22.13
-24.926	67.47	32.53
-24.633	61.67	38.33
-24.291	55.23	44.77
-23.998	51.05	48.95

實例2

使用另外配備石英溫度計(Quartz Thermometer)之由在頂部具有冷凝器之真空套管組成的沸點計。將約35克HFC-125裝入該沸點計

內，然後以小的測定增量，添加HFO-1234ze。當添加HFO-1234ze至HFC-125時，發現溫度下降，其表示形成二元最小沸點共沸物。自大於約零至約24重量%之HFO-1234ze，該組合物之沸點變化約2℃或更小。分析表2所示之該等二元混合物，且該等組合物之沸點變化小於約6℃。在此範圍內，該等組合物具有共沸及/或似共沸性質。

表2

於14.40 psia下之HFO-1234/HFC-125組合物

T(℃)	HFC-125之重量%	反式-1234ze之重量%
-48.446	100.00	0.00
-48.546	99.42	0.58
-48.898	96.35	3.65
-48.697	92.27	7.73
-47.842	84.68	15.32
-46.686	77.49	22.51
-44.856	68.02	31.98
-43.177	59.57	40.43
-42.513	56.97	43.03

實例3

使用另外配備石英溫度計(Quartz Thermometer)之由在頂部具有冷凝器之真空套管組成的沸點計。將約17克HFC-152a裝入該沸點計內，然後以小的測定增量，添加HFO-1234。當添加HFO-1234至HFC-152a時，發現溫度下降，其表示形成二元最小沸點共沸物。自大於約零至約30重量%之HFO-1234，該組合物之沸點變化約0.8℃或更小。分析表3所示之該等二元混合物，且該等組合物之沸點變化小於約1℃。在此範圍內，該等組合物具有共沸及/或似共沸性質。

表3

於14.39 psia下之HFO-1234/HFC-152a組合物

T(C)	HFC-152a之重量%	反式-1234ze之重量%
-23.455	100.00	0.00
-23.504	99.34	0.66
-23.631	96.83	3.17
-23.778	94.99	5.01
-23.817	87.22	12.78
-24.160	81.49	18.51
-23.797	70.59	29.41

實例4

使用另外配備石英溫度計(Quartz Thermometer)之由在頂部具有冷凝器之真空套管組成的沸點計。將約18克HFO-1234裝入該沸點計內，然後以小的測定增量，添加HFC-227ea。當添加HFC-227ea至HFO-1234時，發現溫度下降，其表示形成二元最小沸點共沸物。自大於約零至約53重量%之HFC-227ea，該組合物之沸點變化約0.7℃或更小。分析表4所示之該等二元混合物，且該等組合物之沸點變化小於約1℃。在此範圍內，該等組合物具有共沸及/或似共沸性質。

表4

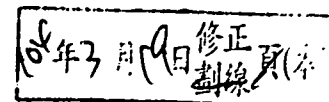
於14.44 psia下之HFO-1234/HFC-227ea組合物

T(C)	反式-12134ze之 重量%	HFC- 227ea之重量%
-18.124	100.00	0.00
-18.310	98.87	1.13
-18.506	93.23	6.77
-18.653	86.62	13.38
-18.741	76.24	23.76
-18.555	66.40	33.60
-18.359	58.18	41.82
-18.114	52.63	47.37
-18.055	46.56	53.44

【符號說明】

無

申請專利範圍



1. 一種物件之冷卻方法，其包含：

冷凝包含似共沸組合物之冷凍劑組合物，該似共沸組合物包含有效量之反式-1,3,3,3-四氟丙烯(反式HFO-1234ze)及選自由以下所組成之群組之化合物：在組合物範圍中約50重量%至小於約100重量%之1,1-二氟乙烷(HFC-152a)，據此該組合物範圍在約14.4 psia之壓力下包含最小沸點共沸物，且該組合物在約14.4 psia下具有-23°C +/-2°C之沸點；在組合物範圍中約5重量%至約35重量%之1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)，據此該組合物範圍在約14.4 psia之壓力下包含最小沸點共沸物，且該組合物在約14.4 psia下具有-18°C +/-1°C之沸點；在組合物範圍中約25重量%至小於約100重量%之1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)，據此該組合物範圍在約14.4 psia之壓力下包含最小沸點共沸物，且該組合物範圍在約14.4 psia下具有-25°C +/-3°C之沸點；在組合物範圍中約85重量%至約98重量%之1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)，據此該組合物範圍在約14.4 psia之壓力下包含最小沸點共沸物，且該組合物範圍在約14.4 psia下具有-47°C +/-2°C之沸點；及

之後汽化欲冷卻物件附近之該冷凍劑組合物。

2. 一種製備可噴灑組合物之方法，其包含將活性成份及推進劑混合，該推進劑包含似共沸混合物，其基本上由反式-1,3,3,3-四氟丙烯(反式HFO-1234ze)及選自由以下所組成之群組之化合物所組成：在組合物範圍中約50重量%至小於約100重量%之1,1-二氟乙烷(HFC-152a)，據此該組合物範圍在約14.4 psia之壓力下包含最小沸點共沸物，且該組合物在約14.4 psia下具有-23°C +/-2°C之沸點；在組合物範圍中約5重量%至約35重量%之1,1,1,2,3,3,3-七氟

丙烷(HFC-227ea)，據此該組合物範圍在約14.4 psia之壓力下包含最小沸點共沸物，且該組合物在約14.4 psia下具有 $-18^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 之沸點；在組合物範圍中約25重量%至小於約100重量%之1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)，據此該組合物範圍在約14.4 psia之壓力下包含最小沸點共沸物，且該組合物範圍在約14.4 psia下具有 $-25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 之沸點；在組合物範圍中約85重量%至約98重量%之1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)，據此該組合物範圍在約14.4 psia之壓力下包含最小沸點共沸物，且該組合物範圍在約14.4 psia下具有 $-47^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 之沸點。

3. 如請求項2之製備可噴灑組合物之方法，其中該組合物另包含一或多種惰性成份及/或溶劑。
4. 如請求項1之冷卻方法，其中該似共沸組合物基本上由大於零至約75重量%之反式HFO-1234ze及約25至小於100重量%之HFC-134a所組成。
5. 如請求項1之冷卻方法，其中該似共沸組合物基本上由大於零至約60重量%之反式HFO-1234ze及約40至小於100重量%之HFC-134a所組成。
6. 如請求項1之冷卻方法，其中該似共沸組合物基本上由約1至約40重量%之反式HFO-1234ze及約60至約99重量%之HFC-134a所組成。
7. 如請求項1之冷卻方法，其中該似共沸組合物基本上由約5至約35重量%之反式HFO-1234ze及約65至約95重量%之HFC-134a所組成。
8. 如請求項1之冷卻方法，其中該冷凝及汽化係在冷凍系統中發生。
9. 如請求項8之冷卻方法，其中該冷凍系統係為空調系統。

10. 如請求項8之冷卻方法，其中該冷凍系統係設計以使用HFC-134a。
11. 如請求項8之冷卻方法，其中該冷凍系統包含潤滑劑。
12. 如請求項2之製備可噴灑組合物之方法，其中該似共沸組合物基本上由反式HFO-1234ze及HFC-152a所組成。
13. 如請求項12之製備可噴灑組合物之方法，其中該混合步驟包含形成氣溶膠。
14. 如請求項12之製備可噴灑組合物之方法，其中該活性成份包含醫用物質。
15. 如請求項14之製備可噴灑組合物之方法，其中該醫用物質係選自抗氣喘藥物及抗口臭藥物。
16. 如請求項15之製備可噴灑組合物之方法，其中該混合步驟包含形成氣溶膠。
17. 如請求項12之製備可噴灑組合物之方法，其中該活性成份包含化粧用物質。
18. 如請求項12之製備可噴灑組合物方法，其中該活性成份係選自除臭劑、香料、噴霧髮膠水、清潔劑及拋光劑。
19. 如請求項18之製備可噴灑組合物之方法，其中該混合步驟包含形成氣溶膠。
20. 如請求項4之冷卻方法，其中該似共沸組合物基本上由有效量之反式HFO-1234ze及HFC-134a所組成，以在約14.4 psia下產生-25℃ +/-2℃ 之沸點。
21. 如請求項20之冷卻方法，其中該似共沸組合物在約14.4 psia下具有-25℃ +/-1℃ 之沸點。
22. 如請求項4之冷卻方法，其中該冷凝及汽化係在冷凍系統中發生。

23. 如請求項22之冷卻方法，其中該冷凍系統係為空調系統。
24. 如請求項23之冷卻方法，其中該冷凍系統係設計以使用HFC-134a。
25. 如請求項23之冷卻方法，其中該冷凍系統係設計以使用包含氯氟碳化物之冷凍劑。
26. 如請求項22之冷卻方法，其中該冷凍系統包含潤滑劑。
27. 如請求項22之冷卻方法，其中該冷凍系統係為商業用冷凍系統。