(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2007-169375
(P2007-169375A)
(43)公開日　平成19年7月5日(2007.7.5)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08G 77/16	(2006.01)	C08G	77/16		4H049
H01L 23/522	(2006.01)	H01L	21/90	S	4J246
H01L 21/768	(2006.01)	C07F	7/18	Y	5F033
C07F 7/18	(2006.01)	H01L	21/312	C	5F058
H01L 21/312	(2006.01)	C08G	77/06		

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 10 頁）　最終頁に続く

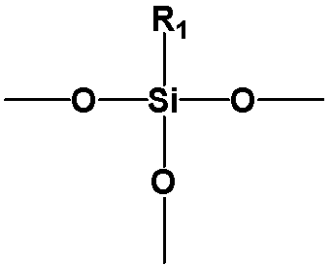
(21)出願番号　特願2005-366290 (P2005-366290)
(22)出願日　平成17年12月20日 (2005.12.20)

(71)出願人　391010895
小西化学工業株式会社
和歌山県和歌山市小雑賀３丁目４番７７号
(72)発明者　大井　册雄
和歌山県和歌山市小雑賀３丁目４番７７号
小西化学工業株式会社内
(72)発明者　山本　洋之
和歌山県和歌山市小雑賀３丁目４番７７号
小西化学工業株式会社内
(72)発明者　大瀬　光弘
和歌山県和歌山市小雑賀３丁目４番７７号
小西化学工業株式会社内
(72)発明者　神保　正人
和歌山県和歌山市小雑賀３丁目４番７７号
小西化学工業株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリオルガノシルセスキオキサンおよびその製造方法

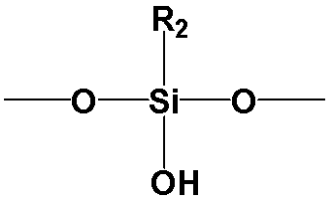
(57)【要約】
【課題】
有機溶媒との相溶性が高く、また、シラノール基が極めて少なく、分子量分布が狭い低分子ポリオルガノシルセスキオキサン及びその製造方法の提供。
【解決手段】
ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が５００～２０，０００であり、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．０～３．０の範囲で占められ、式〔１〕及び式〔２〕
で表される繰り返し単位、並びに式〔３〕で表される末端基を有し、上記式〔１〕中の３つの酸素原子が結合したケイ素原子が７０ｍｏｌ％以上、上記式〔２〕中の２つの酸素原子と１つの水酸基が結合したケイ素原子が３０ｍｏｌ％以下であり、上記式〔３〕中の１つの酸素原子と２つの水酸基が結合したケイ素原子が１ｍｏｌ％以下で構成されてなることを特徴とするポリオルガノシルセスキオキサン。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が５００～２０，０００であり、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．０～３．０の範囲で占められ、下記式〔１〕及び式〔２〕
【化１】



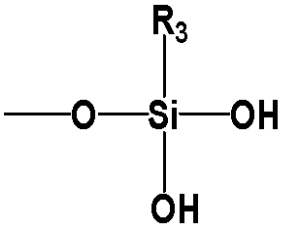
・・・・・・〔１〕

【化２】



・・・・・・〔２〕

で表される繰り返し単位、並びに下記式〔３〕
【化３】

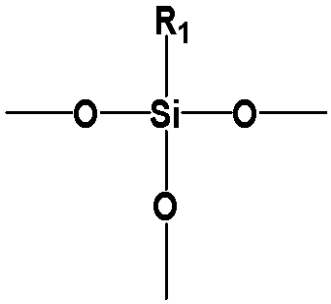


・・・・・・〔３〕

（式中、R_1、R_2 及びR_3 は各々独立にアリール基、アルキル基又はアルケニル基を示す。）
で表される末端基を有し、上記式〔１〕中の３つの酸素原子が結合したケイ素原子が７０ｍｏｌ％以上、上記式〔２〕中の２つの酸素原子と１つの水酸基が結合したケイ素原子が３０ｍｏｌ％以下であり、上記式〔３〕中の１つの酸素原子と２つの水酸基が結合したケイ素原子が１ｍｏｌ％以下で構成されてなることを特徴とするポリオルガノシルセスキオキサン。
【請求項２】
シラノール基を有するポリオルガノシルセスキオキサンを、固体状態で加熱処理して脱水縮合させることを特徴とする請求項１に記載のポリオルガノシルセスキオキサンの製造方法。
【請求項３】
加熱処理の温度が１００℃～５００℃であることを特徴とする請求項２に記載のポリオルガノシルセスキオキサンの製造方法。
【請求項４】
上記シラノール基を有するポリオルガノシルセスキオキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が１００～５，０００であることを特徴とする請求項２乃至請求項３の何れかに記載のポリオルガノシルセスキオキサンの製造方法。
【発明の詳細な説明】

【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリオルガノシルセスキオキサンおよびその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリオルガノシルセスキオキサンは、ケイ素原子数に対する酸素原子数が１．５であるようなシリコーンレジンの総称であり、耐熱性、透明性、電気絶縁性等に優れ、光学材料用途、半導体封止、レジスト材料、層間絶縁膜等として利用されている。
【０００３】
１９６０年のＧＥ社のブラウンらは、フェニルトリクロルシランを加水分解して得られるプレポリマーをトルエン溶媒中、塩基性触媒下で生成する水を共沸で系外に除去しながら反応し、シラノール基を有さないポリフェニルシルセスキオキサンが合成できる事を示した［非特許文献１］。
【０００４】
しかしながら、この方法は反応の制御が難しく、しかも大量の合成が困難であるという欠点を持つほか、このようにして得られるポリマーは一般に高分子量であり、分子量分布が広く、特に高分子量成分を含有するため、ベンゼンやテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）など極めて限られた溶媒にしか溶解せず、トルエンにも殆ど溶解しない。
【０００５】
その後も多くのグループからポリオルガノシルセスキオキサンの合成が提案されているが、上記方法の延長線上にある。例えば木村らはフェニルシラントリオールを有機溶媒中で加水分解してプレポリマーを得て、これをトルエン溶媒中、塩基性触媒下で生成する水を共沸で系外に除去しながら反応し、シラノール基を有さないポリフェニルシルセスキオキサンを得ている（特許文献１）。しかしながら、縮合自体は同様な方法のために上記と同様の問題点を有する。
【０００６】
また、これらの製造方法によって、分子量分布の狭いポリオルガノシルセスキオキサンを得るためには、一旦製造したポリマーを分子量分別する必要があった（特許文献２、特許文献３）。しかし、このような方法では、得られるポリオルガノシルセスキオキサンの収率が低く、特に、低分子のポリオルガノシルセスキオキサンを得ることは困難であるという問題があった。
【０００７】
【非特許文献１】Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．８２．６１９４（１９６０）
【特許文献１】特開平８－１４３５７８号公報
【特許文献２】特開昭５７－１０６２７号公報
【特許文献３】特開昭６１－１２７７３２号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明者らは、上記問題点を解決するため、鋭意検討を進めた結果、ついに本発明を完成した。すなわち、本発明の目的は、有機溶媒との相溶性が高く、また、シラノール基が極めて少なく、分子量分布が狭い低分子ポリオルガノシルセスキオキサンおよびその製造方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が５００～２０，０００であり、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．０～３．０の範囲で占められ、下記式〔１〕及び式〔２〕
【００１０】

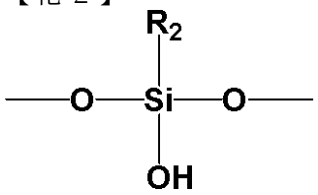
【化１】



・・・・・・〔1〕

【００１１】

【化２】

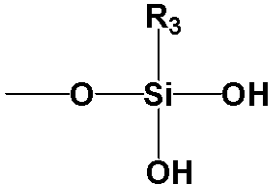


・・・・・・〔2〕

で表される繰り返し単位、並びに下記式〔３〕

【００１２】

【化３】



・・・・・・〔3〕

（式中、R_1、R_2 及びR_3 は各々独立にアリール基、アルキル基又はアルケニル基を示す。）

【００１３】

で表される末端基を有し、上記式〔１〕中の３つの酸素原子が結合したケイ素原子が７０ｍｏｌ％以上、上記式〔２〕中の２つの酸素原子と１つの水酸基が結合したケイ素原子が３０ｍｏｌ％以下であり、上記式〔３〕中の１つの酸素原子と２つの水酸基が結合したケイ素原子が１ｍｏｌ％以下で構成されてなることを特徴とするポリオルガノシルセスキオキサンである（項１）。

【００１４】

また、本発明は、シラノール基を有するポリオルガノシルセスキオキサンを、固体状態で加熱処理して脱水縮合させることを特徴とする項１に記載のポリオルガノシルセスキオキサンの製造方法である（項２）。

【００１５】

更に本発明は、加熱処理の温度が１００℃～５００℃であることを特徴とする項２に記載のポリオルガノシルセスキオキサンの製造方法である（項３）。

【００１６】

更にまた、本発明は、上記シラノール基を有するポリオルガノシルセスキオキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が１００～５，０００であることを特徴とする項２乃至項３の何れかに記載のポリオルガノシルセスキオキサンの製造方法である（項４）。

【発明の効果】

【００１７】

本発明によれば、有機溶媒との相溶性が高く、また、シラノール基が極めて少なく、分子量分布が狭い低分子ポリオルガノシルセスキオキサンが工業的に容易に得られ、例えば、耐熱性、透明性、電気絶縁性等に優れ、光学材料用途、半導体封止、レジスト材料、層間

絶縁膜等としての有効利用が期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１８】

以下、本発明のポリオルガノシルセスキオキサンについて詳しく説明する。

本発明の上記式〔１〕、式〔２〕及び式〔３〕において定義されているR_1、R_2及びR_3のアリール基、アルキル基又はアルケニル基において、アリール基としては、フェニル基、トリル基等が、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数１～８の範囲のアルキル基が挙げられ、またアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基等の炭素数２～８の範囲のアルケニル基が挙げられる。

【００１９】

また、これらアリール基、アルキル基またはアルケニル基は、一部の水素が他の有機基で更に置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい。他の有機基で更に置換されている場合として、例えばハロアルキル基、ハロアルコキシアルキル基などが挙げられる。

【００２０】

本発明のポリオルガノシルセスキオキサンは、上記式〔１〕中の３つの酸素原子が結合したケイ素原子が７０ｍｏｌ％以上、上記式〔２〕中の２つの酸素原子と１つの水酸基が結合したケイ素原子が３０ｍｏｌ％以下であり、上記式〔３〕中の１つの酸素原子と２つの水酸基が結合したケイ素原子が１ｍｏｌ％以下で構成されてなることを特徴とする。

【００２１】

本発明のポリオルガノシルセスキオキサンは、有機溶媒との相溶性が高く、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロメタン、トリクロロエチレン、トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、その他ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）等に溶解することができる。

【００２２】

本発明のポリオルガノシルセスキオキサンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が５００～２０，０００であり、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．０～３．０の範囲で占められる。

【００２３】

次に、本発明のポリオルガノシルセスキオキサンの製造方法について説明する。

本発明の製造方法は、シラノール基を有するポリオルガノシルセスキオキサンを、固体状態で加熱処理して脱水縮合させることで、本発明のポリオルガノシルセスキオキサンを製造することができる。ここで、加熱処理の温度は１００℃～５００℃、好ましくは１５０℃～３００℃である。

【００２４】

本発明に用いられるシラノール基を有するポリオルガノシルセスキオキサンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が１００～５，０００であり、このようなシラノール基を有するポリオルガノシルセスキオキサンを固体の状態で加熱オーブンおよびコニカルドライヤー等の加熱装置または溶媒懸濁下に加熱処理すること等で、本発明のポリオルガノシルセスキオキサンを製造することができる。

【００２５】

また、本発明に用いられるシラノール基を有するポリオルガノシルセスキオキサンは、公知の方法で製造されたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が１００～５，０００の水酸基を有するポリオルガノシルセスキオキサンであれば特に限定されるものではないが、例えば、水と混和しない有機溶媒と水を

強攪拌により均一分散し、この系中にオルガノトリハロシランを滴下して得られたポリオルガノシルセスキオキサンのプレポリマーがより好ましく用いられる。

【００２６】

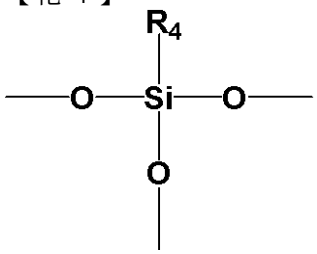
更に詳しくは、上記の方法では、水と有機溶媒の抽出分配性を利用して、短時間に特定の分子量となったポリオルガノシルセスキオキサンを選択的に有機溶媒層に抽出し、縮合反応を停止する事ができるため、有機溶媒種、オルガノトリハロシランの滴下条件等の反応条件を選択する事で、容易に分子量制御が可能であり、任意の分子量のポリオルガノシルセスキオキサンを再現性良く得る事ができるからである。

【００２７】

また、本発明に用いられるシラノール基を有するポリオルガノシルセスキオキサンは、下記式〔４〕及び式〔５〕

【００２８】

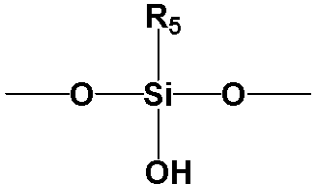
【化４】



・・・・・・〔４〕

【００２９】

【化５】

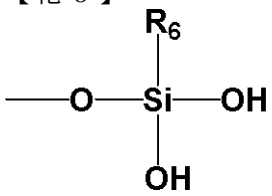


・・・・・・〔５〕

で表される繰り返し単位、並びに下記式〔６〕

【００３０】

【化６】



・・・・・・〔６〕

（式中、R_4、R_5及びR_6は各々独立にアリール基、アルキル基又はアルケニル基を示す。）

【００３１】

で表される末端基を有し、上記式〔４〕中の３つの酸素原子が結合したケイ素原子が４５ｍｏｌ％以上、式〔５〕中の２つの酸素原子と１つの水酸基が結合したケイ素原子が５０ｍｏｌ％以下であり、式〔６〕中の１つの酸素原子と２つの水酸基が結合したケイ素原子が５ｍｏｌ％以下で構成されたポリオルガノシルセスキオキサンのプレポリマーがより好ましい。

【００３２】

また、本発明に用いられるシラノール基を有するポリオルガノシルセスキオキサンの固体状態は、微細粉末状、粉末状、フレーク状であることが好ましく、より好ましくは微細粉末状である。

【００３３】

更に、溶媒懸濁下に加熱処理する方法としては、用いられるシラノール基を有するポリオルガノシルセスキオキサンの溶解性が低い溶媒で行えば特に限定されるものではなく、例

えば、ヘキサノール、n-オクタノール、デカノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、デカリン等の脂肪族炭化水素類が挙げられる。

【００３４】

加熱処理条件は、用いられるシラノール基を有するポリオルガノシルセスキオキサンの官能基、シラノール基の量、分子量および形状等により異なるが、加熱処理温度はポリオルガノシルセスキオキサンの反応性および熱安定性の点から、１００℃～５００℃が好ましく、より好ましくは１５０～３００℃の範囲である。加熱処理時間は、生産性および経済性の点から、２０時間以下が好ましく、より好ましくは１～１０時間の範囲である。

【実施例】

【００３５】

以下、合成例、実施例および比較例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は下記の例に限定されるものではない。

【００３６】

合成例１

温度計、撹拌装置、還流冷却管、排出用コックを取り付けた１Ｌのジャケット付きフラスコに、水２５０ｇとトルエン１００ｇを仕込み、撹拌モーターの速度を有機溶媒層と水層の２層が均一分散状態となる最小回転数に調整した。

【００３７】

次いで、ジャケットに２５℃の水を通水し、系内温度を２５℃±２℃に調整した後、トルエン１３０ｇで希釈されたフェニルトリクロロシラン１３０ｇ(６１５ｍｍｏｌ)を２時間で滴下した。この時の系内温度はｍａｘ．２８℃まで発熱が見られた。その後、５分間撹拌した後、５分間静置し、釜底に取り取り付けられた排出用コックから、水層を除去した。更に、水２５０ｇを系内に投入して５分間撹拌した後、５分間静置して同様に水層を排出し、排水のｐＨが中性になるまで４回洗浄を繰り返した後、トルエンを減圧除去することにより、白色粉末のポリフェニルシルセスキオキサン８０ｇを得た。

【００３８】

得られたポリフェニルシルセスキオキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量（ＭＷ）は１，２９０であり、分子量分布（ＭＷ／ＭＮ）１．３２であった。また、^{29}ＳｉＮＭＲにより、３つの酸素原子と結合したケイ素原子（以下「$^{Ph}T^{1}$」と略す）の領域：－７６ｐｐｍ～－８２ｐｐｍ、２つの酸素原子と１つの水酸基が結合したケイ素原子（以下「$^{Ph}T^{2}$」と略す）の領域：－６６ｐｐｍ～－７２ｐｐｍ、１つの酸素原子と２つの水酸基が結合したケイ素原子（以下「$^{Ph}T^{3}$」と略す）の領域：－５８ｐｐｍ～－６２ｐｐｍにシグナルが観測された。それぞれのシグナルの積分値から、$^{Ph}T^{1}$：$^{Ph}T^{2}$：$^{Ph}T^{3}$が５３．４ｍｏｌ％：４６．１ｍｏｌ％：０．５ｍｏｌ％で構成されるシラノール基を有するポリフェニルシルセスキオキサンであった。

【００３９】

実施例１

合成例１で得られたシラノール基を有するポリフェニルシルセスキオキサンの白色粉末５０ｇを乳鉢にて微細粉砕し、乾燥皿に入れて２５０℃の電気炉で一時間加熱し、白色粉末４８ｇを得た。

【００４０】

得られたポリフェニルシルセスキオキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量（ＭＷ）は６，６９０であり、分子量分布（ＭＷ／ＭＮ）１．７７であった。また、^{29}ＳｉＮＭＲで$^{Ph}T^{1}$領域と$^{Ph}T^{2}$領域にシグナルが観察され、$^{Ph}T^{3}$領域のシグナルは観測されなかった。それぞれの積分値から、得られたポリフェニルシルセスキオキサンは$^{Ph}T^{1}$：$^{Ph}T^{2}$：$^{Ph}T^{3}$が８５．４ｍｏｌ％：１４．６ｍｏｌ％：０．０ｍｏｌ％で構成されたポリフェニルシルセスキオキサンであった。

【００４１】
実施例２
合成例１で得られたシラノール基を有するポリフェニルシルセスキオキサンの白色粉末５０ｇを乳鉢にて微粉砕し、３００ｍｌのナスフラスコに仕込み、ロータリーエバポレーターにセットし、減圧度１０ｔｏｒｒ、回転数５０ｒｐｍで室温から２時間かけて２５０℃までオイルバスにて徐々に昇温し、２５０℃で１時間保持した後、冷却して４７ｇの白色粉末を得た。
【００４２】
得られたポリフェニルシルセスキオキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量（ＭＷ）は５，０９０であり、分子量分布（ＭＷ／ＭＮ）１．５７であった。また、^{29}ＳｉＮＭＲで^{Ph}Ｔ^{1}領域と^{Ph}Ｔ^{2}領域にシグナルが観察され、^{Ph}Ｔ^{3}領域のシグナルは観測されなかった。それぞれの積分値から、得られたポリフェニルシルセスキオキサンは、^{Ph}Ｔ^{1}：^{Ph}Ｔ^{2}：^{Ph}Ｔ^{3}が９２．４ｍｏｌ％：７．６ｍｏｌ％：０．０ｍｏｌ％で構成されたポリフェニルシルセスキオキサンであった。
【００４３】
実施例３
温度計、撹拌装置、還流冷却管を取り付けた５００ｍｌのフラスコにドデカン３００ｇを仕込み、乳鉢にて微粉砕した合成例１で得られたシラノール基を有するポリフェニルシルセスキオキサンの白色粉末５０ｇを加えて、マントルヒーターにて室温から２００℃まで１時間かけて徐々に昇温し、２００℃で６時間保持した後、ドデカンを減圧除去することにより、４６ｇの白色粉末を得た。
【００４４】
得られたポリフェニルシルセスキオキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量（ＭＷ）は８，８９０であり、分子量分布（ＭＷ／ＭＮ）１．４７であった。また、^{29}ＳｉＮＭＲで^{Ph}Ｔ^{1}領域にシグナルが観察され、^{Ph}Ｔ^{2}領域と^{Ph}Ｔ^{3}領域のシグナルは観測されず、縮合は完結していた。
【００４５】
比較例１
温度計、撹拌装置、還流冷却管を取り付けた２００ｍｌのフラスコに、トルエン５０ｇを仕込み、乳鉢にて微粉砕した合成例１で得られたシラノール残基を有するポリフェニルシルセスキオキサンの白色粉末５０ｇを加えて溶解し、次いで０．０５ｇの水酸化カリウムを加えて、生成する水を共沸で除きながら１６時間還流した後、トルエンを減圧除去することにより、４６ｇの白色粉末を得た。
【００４６】
得られたポリフェニルシルセスキオキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量（ＭＷ）は１８０，０００であり、分子量分布（ＭＷ／ＭＮ）２．５２であった。また、^{29}ＳｉＮＭＲで^{Ph}Ｔ^{1}領域にシグナルが観察され、^{Ph}Ｔ^{2}領域と^{Ph}Ｔ^{3}領域のシグナルは観測されず、縮合は完結していた。
【００４７】
実施例４
表１に示す溶剤にて、実施例１～３で得られたポリオルガノシルセスキオキサン、濃度３０％における相溶性を確認した。また、同様にして相溶性を確認した比較例１で得られたポリフェニルシルセスキオキサンの結果も併記する。
【００４８】

【表１】

	実施例１	実施例２	実施例３	比較例１
トルエン	○	○	○	×
ベンゼン	○	○	○	△
ＴＨＦ	○	○	○	△
アセトン	○	○	○	△
ＭＩＢＫ	○	○	○	×
ＮＭＰ	○	○	○	×
エポキシ樹脂*1	○	○	○	×

*1：ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂

【００４９】

表１中の「○」とは、検体を目視で確認し、不溶解物または濁りが無いことを表し、「△」とは、検体を目視で確認し、若干の濁りが確認できたことを表し、「×」とは不溶解分または濁りが明らかに確認できたことを表す。

【産業上の利用可能性】

【００５０】

本発明のポリオルガノシルセスキオキサンは、例えば、光学材料、電気絶縁材料、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の汎用樹脂、各種フィルムの改質剤等として好適に使用することができる。また、公知の方法で製造されたポリオルガノシルセスキオキサンに比べて、有機溶媒および熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の汎用樹脂との相溶性が高く、シラノール基が少ないことから、特に透明性、熱安定性、吸湿性、電気特性等に優れ、その利用価値が一段と高まる事が期待されるところである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
C08G 77/06 (2006.01)		

Fターム(参考) 4H049 VN01 VP10 VQ02 VQ16 VQ79 VR21 VR43 VU24
4J246 AA03 AB07 BA12 BB02X BB020 CA230 CA330 CA40X CA400 FA071
FA151 FE05 GA01 GA02 GA12 GB32 GC45 HA11 HA29 HA63
5F033 RR21 WW00 WW03
5F058 AC03 AH02