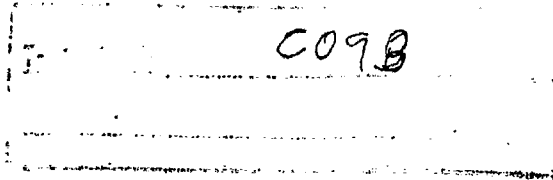


440.255



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES COMPLE-  
JOS METALICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, re-  
sidente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de colorantes complejos metálicos en el que se hace reaccionar un compuesto metálico con un colorante metalizable, en presencia de polihidroxicarboxilatos.

5. Durante la metalización de colorantes surgen para muchos metales dificultades en el campo neutro, y sobre todo en el alcalino, porque los metales se precipitan como hidróxidos. Para evitar estas dificultades se incluyen complejadores, como, por ejemplo, glucosa, ácido oxálico, ácido tartárico o ácido salicílico. Sin embargo, estos com-
- 10.

- puestos adolecen de algunos inconvenientes graves. Por lo general se incluyen en las mismas cantidades molares que los propios metales, la mayoría de las veces incluso en exceso, y causan dificultades en la degradación biológica;
5. ejemplo, la glucosa necesita para ello demasiado oxígeno, el ácido salicílico sólo se degrada biológicamente hasta un 50 % en una instalación clarificadora y además "mobiliza"  $\text{Cr}^{3+}$  y otros iones de metal pesado, es decir, estos metales se sueltan en parte del cieno de clarificación a pH 7-8, y el ácido tartárico, aunque biológicamente degradable de manera satisfactoria, tiene limitación en la cantidad disponible, porque la obtención se realiza hasta ahora predominantemente por vía natural.
- 10.

- Ahora se han descubierto complejadores para la preparación de colorantes complejos metálicos que carecen de los inconvenientes mencionados.
- 15.

Estos complejadores utilizables según el invento se derivan de hidroxycarboxilatos.

- Se emplean convenientemente los ácidos polihidroxycarboxílicos corrientes en el comercio a los ácidos hidroxycarboxílicos de peso molecular bajo obtenibles in situ en la mezcla reaccional a partir de glioxal o ácido glioxílico.
- 20.

- El invento se refiere por tanto a un procedimiento para la preparación de colorantes complejos metálicos que se caracteriza por hacerse reaccionar con un compuesto metálico, en un disolvente (de preferencia, agua) y en presencia de un polihidroxycarboxilato, un colorante metalizable.
- 25.

Una variante del procedimiento de este invento consiste en preparar primeramente el complejo de hidroxycar-

boxilato del metal y hacer reaccionar a continuación este complejo con el colorante metalizable.

5. Con este procedimiento los colorantes complejos metálicos se obtienen con rendimiento y calidad por lo menos igualmente buenos que con el empleo de los complejadores citados antes; en el aspecto ecológico el procedimiento de este invento ofrece sin embargo ventajas evidentes, porque los hidroxicarboxilatos empleados son biológicamente degradables de manera satisfactoria y manifiestan además buenas propiedades humanotoxicológicas. Por otra parte, no se produce en la instalación clarificadora ninguna movilización de iones de metales pesados. Pero sobre todo sólo se necesitan para la preparación de un kilomol de colorante complejo metálico alrededor de 40 a 60 kg de polihidroxicarboxilato, frente a unos 300 kg de glucosa, de ácido tartárico o de ácido salicílico en los procedimientos conocidos.
- 10.
- 15.

- Los polihidroxicarboxilatos utilizables según este invento son conocidos y adquiribles en el comercio, por ejemplo con las designaciones de tipos FOC de la firma Degussa. Su síntesis está descrita, por ejemplo, en "Tenside Detergents" 11 (1974) 57-71 y en la memoria de patente alemana 2.256.908. Se trata aquí de polielectrólitos de peso molecular bajo a base de polímeros sintéticos, exentos de fósforo y nitrógeno, del tipo de los polihidroxicarboxilatos.
- 20.
- 25.
- El peso molecular medio de los compuestos empleados se halla preferentemente en la escala de 1500 aproximadamente a 6000 aproximadamente; pero el procedimiento no está limitado a las sustancias de este intervalo y pueden utilizarse también, por ejemplo, oligómeros de peso molecular más bajo. Los poli-

hidroxycarboxilatos pueden asimismo estar modificados por otros grupos; por ejemplo, por grupos de acción reductora, como los grupos aldehídicos.

5. Las cantidades con que se incluyen los polihidroxicarboxilatos en el procedimiento de este invento pueden oscilar dentro de amplios límites según la naturaleza del metal y del colorante y según las condiciones de reacción. Pero en general es suficiente y ventajoso incluir menos complejador del que se necesita para la complejación de toda la cantidad de metal.
- 10.

Se actúa preferentemente depositando en solución el colorante metalizable y el polihidroxicarboxilato y añadiendo gradualmente el compuesto metálico durante la reacción.

15. En el caso de que el metal se halle en una etapa de oxidación en la que sea soluble en el medio reaccional y no sea convertible, a una forma insoluble más que por oxidación o reducción, se puede también depositar el compuesto metálico en forma de una solución e instilar el oxidante o respectivamente el reductor junto con el polihidroxicarboxilato.
- 20.

Mediante la formación del complejo de metal y colorante se reconstituye continuamente polihidroxicarboxilato libre.

25. Si una vez terminada la metalización no se aísla puro el colorante, sino en una forma en la que los polihidroxicarboxilatos libres no se separan, se obtienen preparados de muy buena utilización, porque los polihidroxicarboxilatos pueden servir de dispersantes, para el desendurecimiento

to del agua y asimismo para la complejación de metales extraños.

- En calidad de metales entran en consideración para el procedimiento de este invento todos los capaces de formar complejos tanto con los polihidroxicarboxilatos como con los colorantes empleados. Son éstos los metales con un número de orden superior a 20; de preferencia, el manganeso, el hierro, el níquel y el vanadio, pero en particular el cobre, el cobalto y, sobre todo, el cromo. Estos metales se añaden en forma de agentes donadores de metal (por ejemplo, de sales que contienen el metal como catión) o de compuestos metálicos complejos (como, por ejemplo, complejos de metal y amina). Los metales pueden en tal caso hallarse en la misma etapa de oxidación que en el complejo de metal y colorante que se ha de formar; pero también pueden hallarse en etapas de oxidación más altas o más bajas si se añaden además agentes de reducción o, respectivamente, de oxidación. En calidad de agentes reductores pueden servir aquí, por ejemplo, bisulfito, el disolvente o también el propio polihidroxicarboxilato siempre que éste lleve todavía grupos de acción reductora (como, por ejemplo, grupos aldehídicos).

- La cantidad de compuesto metálico se elige preferentemente tal que se incluya un poco más de metal que el necesario para la formación del complejo de metal y colorante. Pero este exceso sólo puede ser pequeño (por ejemplo, de un 10 %), y en muchos casos basta la inclusión de una cantidad equimolar de compuesto metálico.

En concepto de colorantes son aptos para el procedimiento de este invento todos los que se dejan metalizar en

las condiciones de la reacción. Estos son en particular colorantes azoicos y azometínicos; por ejemplo, los conocidos colorantes o,o'-dihidroxiazoicos, o-hidroxi-o'-aminoazoicos, o-carboxi-o'-hidroxiazoicos u o-carboxi-o'-aminoazoicos. En lugar de un grupo hidroxílico en posición orto estos colorantes pueden llevar también un grupo alcoxílico.

Estos colorantes son conocidos. Los colorantes azoicos, por ejemplo, se preparan por copulación de un compuesto de diazonio, obtenido por diazoación de una amina aromática o heteroaromática, con un componente de copulación que se deriva preferentemente de los cuerpos fundamentales siguientes: fenoles, naftenos, naftilaminas, 5-pirazolonas, 5-aminopirazoles, arilamidas de ácido acetoacético (en particular, anilidas), 2,3- y 2,6-dihidroxipiridinas, 2-hidroxi-6-piridonas N-sustituídas, indoles o indandionas. Los colorantes azometínicos se obtienen por condensación de aminas aromáticas o heteroaromáticas con aldehídos.

Los colorantes pueden llevar grupos solubilizantes (como grupos de sulfo, sulfonamido o sulfona) o ser insolubles en agua y además pueden estar substituídos con los substituyentes no ionógenos usuales para los colorantes azoicos; por ejemplo, con grupos de flúor, cloro, nitro, alquilo o alcoxilo de peso molecular bajo, arilo (en particular, fenilo y radicales de fenilo substituídos con grupos de cloro, sulfo o alquilo de peso molecular bajo; con radicales de peso molecular bajo alcanoilamínicos, alcoxicarbonilamínicos o benzoilamínicos y asimismo con grupos de carboalcoxilo o ciano. Por "radicales de peso molecular bajo" se designan aquí radicales con 1 a 4 átomos de C. Es posible incluir prácticamente todos

los colorantes que con los procedimientos descritos hasta ahora son transformables en colorantes complejos metálicos.

Por el procedimiento de este invento es posible sintetizar complejos de metal y colorante 1:1, 1:3 o preferentemente, 1:2.

5.

Disolventes apropiados para el procedimiento de este invento son, por ejemplo, todos los que se utilizan en los procedimientos usuales hasta ahora para la metalización de colorantes. Se trata de disolventes orgánicos, como, por ejemplo, alcoholes o cetonas; de agua, o de mezclas de agua y disolventes orgánicos. Pero el disolvente preferido es sin embargo el agua.

10.

Para la síntesis de los complejos de metal y colorante según el procedimiento de este invento se disuelve o suspende, por ejemplo, 1 parte del colorante metalizable en 2 a 200, preferentemente 5 a 80 y en particular 10 a 30 partes de disolvente (en particular, agua) y se añade, a temperatura de 20 a 150° C y preferentemente de 20 a 100°C, una solución de 0,01 a 10, y preferentemente de 0,05 a 1, partes de polihidroxicarboxilato, eventualmente junto con 1 a 10 partes de ácido o base (como, por ejemplo, lejía de sosa cáustica). A continuación se agrega en el curso de 5 a 300, y preferentemente de 20 a 120, minutos una solución de 0,05 a 5, y preferentemente de 0,1 a 1, partes de un compuesto metálico y se agita la mezcla reaccional hasta el final de la metalización, de preferencia después de elevar la temperatura en 10 a 50° C. Luego se aísla por los métodos corrientes (por ejemplo, mediante filtración o mediante secado por pulverización) el colorante complejos metálico formado.

15.

20.

25.

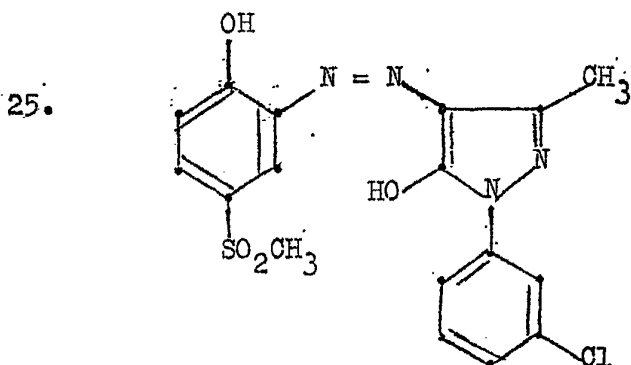
En el caso de que el metal en el compuesto metálico incluido presente otra etapa de oxidación que la del colorante complejo metálico que se ha de formar, es posible también depositar el compuesto metálico junto con el colorante metalizable y añadir junto con el polihidroxicarboxilato el agente de oxidación, o respectivamente de reducción, en cantidad equivalente o, de preferencia, en exceso de 5 a 20 %.

Otra posibilidad para la preparación según este invento de colorantes complejos metálicos consiste en disolver o suspender 1 parte del colorante metalizable en 2 a 200, preferentemente 5 a 80 y en particular 10 a 30 partes de disolvente (por ejemplo, agua), añadir en el curso de 10 a 300 minutos y a temperatura de 20 a 150° C, preferentemente de 20 a 100° C, de 0,1 a 10, preferentemente de 0,3 a 3, partes de un complejo listo de polihidroxicarboxilato de un metal y agitar hasta el fin de la reacción.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el invento, sin limitarlo a ellos. En estos ejemplos, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Ejemplo 1

Se suspenden en 1500 partes de agua 81,3 partes del colorante monoazoico de la fórmula

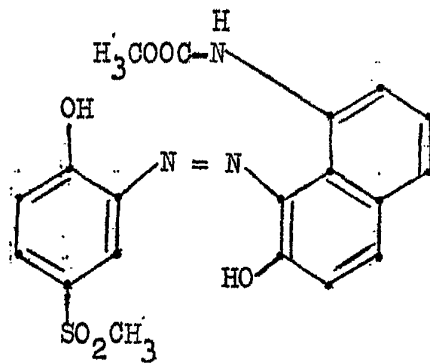


- (Es posible sin dificultades el empleo directo de la suspensión que se obtiene al sintetizar el colorante por copulación). Se calienta esta suspensión a 70-80° y luego, agitando bien, se añade una solución de 15 partes de bicromato sódico y 4 partes de hidróxido sódico en 100 partes de agua.
5. A continuación se calienta a 98-100° durante 30 minutos. Al mismo tiempo se instila una solución de 10,5 partes de bisulfito sódico y 5 partes de polihidroxycarboxilato (POC-OS-5060, de la firma Degussa; peso molecular: 5400 aproximadamente; relación COO<sup>-</sup>: OH<sup>-</sup>, 7-9) en 100 partes de agua, con rapidez constante y en el curso de dos horas. Terminada la reacción, se aísla por filtración el colorante complejo de cromo 1:2 formado, de color rojo anaranjado. Después de secar, se obtiene un polvo que se disuelve bien en agua y que en baño débilmente ácido tiñe la lana en tonos anaranjados de muy buena resistencia a la mojadura y a la luz.
- 10.
- 15.

### Ejemplo 2

Si en lugar del colorante metalizable del Ejemplo 1 se emplean 83,3 partes del colorante de la fórmula

20.



25.

y se procede en lo demás tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, se obtiene un colorante complejo de cromo 1:2 grisazul, finamente cristalino, que en baño débilmente ácido tiñe

la lana en matrices de un gris azulado con buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 3

5. Con adición de 6 partes del polihidroxicarboxilato empleado en el Ejemplo 1 se suspenden en 600 partes de agua 83,3 partes del colorante metalizable del Ejemplo 2 y se calienta la suspensión hasta 70-80° C. A esta temperatura y agitando bien se añade una solución de 14,5 partes de bicromato sódico y 4 partes de sosa cáustica en 100 partes de agua.
10. A continuación se calienta en el curso de 30 minutos a 98-100° C y al mismo tiempo se instila una solución de 10,5 partes de bisulfito sódico y 5 partes del polihidroxicarboxilato citado antes en 100 partes de agua, durante 120 minutos. Terminada la reacción, se trata con 5 partes de amoníaco la solución reaccional espesa, pero bien removible, y después de
15. añadir la cantidad de dextrina necesaria para ajustar la intensidad del color, se seca en el secador de pulverización.

20. Procediendo de esta manera, el polihidroxicarboxilato se utiliza de una parte como complejador auxiliar para la cromación del colorante azoico y de otra parte queda en el preparado tintóreo, en el que sirve de agente auxiliar dispersante y de estabilizador de la dureza del agua.

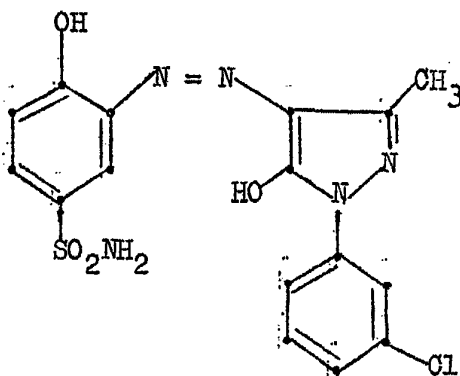
Ejemplo 4

25. Se suspenden en 600 partes de agua 83,3 partes del colorante metalizable del Ejemplo 2 y se calienta la suspensión hasta 70-80° C. A esta temperatura y agitando bien se añade una solución de 14,5 partes de bicromato sódico y 4 partes de sosa cáustica en 100 partes de agua. A continuación se calienta durante 30 minutos a 98-100° C y al mismo tiempo

5. se instila en el curso de 120 minutos una solución constituida por 10,5 partes de bisulfito sódico, 15 partes de una solución acuosa de glioxal al 30 % y 100 partes de agua. Terminada la reacción, se trata con 5 partes de amoniaco la solución reaccional espesa, pero bien removible, y se la filtra. Se obtiene el mismo colorante grisazul que en el Ejemplo 2.

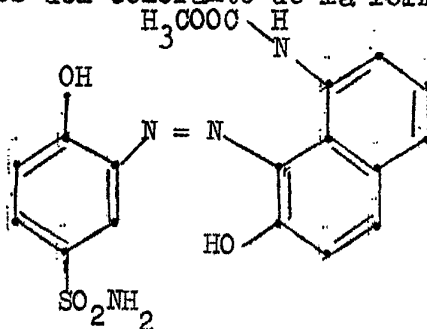
Ejemplo 5

10. Si en lugar del colorante metalizable del Ejemplo 1 se emplea una mezcla de 61 partes del colorante de la fórmula



15.

y 20,8 partes del colorante de la fórmula



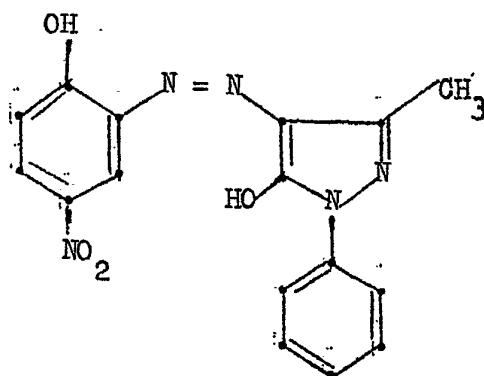
20.

25. y se procede en lo demás como en el Ejemplo 1, se obtiene una mezcla pardorrojiza de colorantes complejos de cromo 1:2 que en baño débilmente ácido tiñe la lana y el nilón en tonos pardorrojizos de buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 6

Se suspenden en 1500 partes de agua 68 partes del colorante de la fórmula

5.



10.

y se calienta la suspensión a 40°. Se añade a esta suspensión una solución de 5 partes del polihidroxicarboxilato del Ejemplo 1 en 35 cc de lejía de sosa cáustica al 50 %.

15.

En el curso de 20 a 30 minutos se instilan luego 28,5 partes de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en forma de solución acuosa al 12 %. Agitando, se calienta a 70-75° y al cabo de una hora se averigua si la cobaltación es completa. Al final de la reacción se ajusta el pH a 9,4-9,6, se agrega una solución de 4,5 partes

20.

de ciclohexilamina en 5 partes de ácido clorhídrico al 30 % y 30 partes de agua con hielo, se ajusta el pH a 4,0-4,2 con ácido clorhídrico y se calienta la mezcla a 95-97°. Al cabo de 1/2 hora aproximadamente, se diluye hasta 2400 cc con agua fría. Se filtran de la solución 800 cc y se vuelve

25.

a diluir hasta 2400 cc. Se repite esta operación tres veces, se filtra luego toda la solución y se lava con 800 cc de agua. El colorante complejo de cobalto 1:2 que se obtiene, de color pardiamarillo, tiene muy buena solubilidad en los disolventes usuales y proporciona en diversos sistemas de

lacas tinturas rojoanaranjadas. El residuo insoluble en acetona importa con este método de trabajo menos de 1,8%.

5. En la síntesis del colorante por los métodos tradicionales, sin adición de polihidroxicarboxilato, se obtiene un colorante con un residuo insoluble en acetona cuya cantidad oscila entre 2 y 7 %.

#### Ejemplo 7

10. A una solución de 28,5 partes de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en 200 cc de agua se añade con agitación una solución de 12 partes de polihidroxicarboxilato y 10 partes de lejía de sosa cáustica al 50 %. Después de agitar la mezcla reaccional por 10 minutos, se obtiene una suspensión azul del complejo de cobalto y polihidroxicarboxilato.

15. Se instila esta suspensión en el curso de 20 a 30 minutos en una suspensión de 68 partes del colorante metalizable del Ejemplo 6 en 1500 partes de agua. Agitando, se calienta hasta 70-75° C y se deja la suspensión a esta temperatura hasta la cobaltación completa. A continuación se procede como en el Ejemplo 6, y se obtiene el colorante complejo
20. metálico con igual rendimiento y pureza.

25. Si en este ejemplo no se emplea una suspensión del complejo de cobalto y polihidroxicarboxilato, sino que se aísla este complejo por filtración y secado y se incluye el complejo desecado, procediendo en lo demás de la misma manera se obtiene la misma cantidad del complejo con la misma pureza.

#### Ejemplo 8

Se suspenden en 1000 partes de n-butanol 68 partes del colorante metalizable del Ejemplo 6. Se añaden a esto una

- solución de 28,5 partes de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en 50 partes de agua y 30 partes del polihidroxicarboxilato del Ejemplo 1 en forma de solución acuosa al 40 %. Se calienta a 40° mientras se agita bien, se añaden 10 partes de lejía de sosa cáustica al 50% y se prosigue el calentamiento a 100-105° mientras se segregan en el separador de agua de 40 a 50 partes de agua. A continuación se añade una solución de 4 partes de ciclohexilamina en 40 partes de n-butanol y se ajusta el pH a 4,5-5 por adición de unas 10 partes de ácido fórmico al 85%. Se filtra la solución pardoscura por un filtro de succión y se evapora el filtrado en vacío, hasta sequedad, con recuperación del disolvente. Se obtiene el mismo producto que en el Ejemplo 6, pero desprovisto de residuo inorgánico insoluble en acetona.
- 5.
- 10.
- 15.
- = . =

#### REIVINDICACIONES

- Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 11257/74 del 16.8.74 y 7828/75 del 17.6.75.
- 20.

1.- Procedimiento para la preparación de colorantes complejos metálicos, caracterizado por hacerse reaccionar con un compuesto metálico, en un disolvente y en presencia de un hidroxicarboxilato, un colorante metalizable.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en su realización un polihidroxicarboxilato o bien los hidroxicarboxilatos de peso molecular bajo formados in situ en la mezcla reaccional a partir de glioxal o ácido glioxílico.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque en una variante del mismo, se hace reaccionar  
con un complejo de hidroxicarboxilato y metal, en un disol-  
vente, el colorante metalizable.
5. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3,  
caracterizado porque en su realización se emplea agua como  
disolvente.
- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a  
4, caracterizado por emplearse en calidad de colorante meta-  
lizable un colorante azoico metalizable.
10. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a  
5, caracterizado porque en una forma de realización se hace  
reaccionar una solución de un colorante metalizable, en pre-  
sencia de un hidroxicarboxilato, con un compuesto metálico  
o con un complejo metálico de un hidroxicarboxilato.
15. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a  
5, caracterizado porque en otra forma de realización se hace  
reaccionar una suspensión de un colorante metalizable, en  
presencia de un hidroxicarboxilato, con un compuesto metáli-  
co o con un complejo metálico de un hidroxicarboxilato.
20. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a  
7, caracterizado por emplearse en concepto de compuesto metá-  
lico un compuesto del cobre, del hierro o del níquel.
- 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a  
7, caracterizado por emplearse también en concepto de com-  
puesto metálico un compuesto de cobalto o de cromo.
25. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a  
7, caracterizado por emplearse así mismo en concepto de com-  
puesto metálico un compuesto de cromo (III).

- 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por emplearse del mismo modo en concepto de compuesto metálico un compuesto de cromo (VI) junto con un agente reductor.
5. 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por emplearse un polihidroxicarboxilato con un peso molecular medio de 1500 a 6000.
10. 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3 a 12, caracterizado por incluirse el hidroxicarboxilato en cantidad menor de la necesaria para la complejación de toda la cantidad de metal.
15. 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3 a 13, caracterizado en su realización preferente por disolverse o suspenderse 1 parte de un colorante metalizable en 2 a 200 partes de disolvente, añadirse a temperatura de 20 a 150° C una solución de 0,01 a 10 partes de hidroxicarboxilato y a continuación 0,05 a 5 partes de un compuesto metálico y agitarse hasta el final de la metalización, eventualmente después de aumentar la temperatura.
20. 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por disolverse en agua 1 parte de un colorante metalizable y hacerse reaccionar la solución con 0,1 a 1 parte de un compuesto metálico en presencia de 0,05 a 1 parte de hidroxicarboxilato.
25. 16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por añadirse un hidroxicarboxilato, junto con un agente de reducción, a una solución o suspensión de un colorante metalizable y un compuesto metálico en el que el metal presenta un grado de oxidación más alto que en el co-

lorante complejo metálico que se ha de formar.

5. 17.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por añadirse un polihidroxicarboxilato, junto con un agente de reducción, a una solución o suspensión de un colorante metalizable y un compuesto metálico en el que el metal presenta un grado de oxidación más bajo que en el colorante complejo metálico que se ha de formar.

10. 18.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por disolverse o suspenderse 1 parte de un colorante metalizable en 2 a 200 partes de disolvente y hacerse reaccionar la solución o suspensión con 0,1 a 10 partes de un complejo de polihidroxicarboxilato de un metal.

15. 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado por emplearse un complejo de polihidroxicarboxilato del cobalto o del cromo.

20.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado por aislarse puro el colorante complejo metálico formado.

20. 21.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado por aislarse en una forma en la que los hidroxicarboxilatos se hallan presentes el colorante complejo metálico formado.

22.- Procedimiento para la preparación de colorantes complejos metálicos.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 14 de Agosto de 1975

P. a. JAIME ISERN

P. P.

mpc.

Firmado: JOSÉ R. NIETO