

Dette er fjerde artikel i en serie om vaskemidler anno 2005. Serien startede i Dansk Kemi nr. 8, 9 og 10 og fortsætter i kommende numre her på midtersiderne. Det overordnede formål er at gøre unge kolleger, elever og lærere opmærksomme på, at det er et interessant og udfordrende fagområde. Serien beskriver bl.a. vaskemiddelmarkedet, vaskemidler i dag, kemien i blegesystemer, de overfladeaktive stoffer, øvrige ikke-enzymatiske ingredienser og udviklingen af enzymer til vaskemidler.

Builderne – vaskemidlernes basisingredienser

En broget samling af alt fra småmolekyler til syntetiske mineraler

Af Peter Skagerlind og Ture Damhus, Novozymes A/S

»Buildere« (inklusive kompleksbindere og puffersubstanser, jf. boks 2 i første artikel i serien) fungerer som servicekemikalier for de øvrige ingredienser i et vaskemiddel, hvad enten det er til tøjvask eller maskinopvask, og udgør både kemisk og fysisk »rygraden« i produktet.

Historien kort

Helt frem til begyndelsen af 1900-tallet bestod vaskemidlerne hovedsageligt af sæbe, natriumcarbonat (soda) og natrium-silicat (vandglas). Natriumcarbonat blev først tilgængeligt i industrielle mængder med Leblanc- og Solvay-processerne; tidligere havde man brugt træ- og tangaske, som levende beskrevet i [1]. Natriumcarbonat og -silicat anvendtes primært for at gøre vaskevandet alkalisk. Desværre danner natriumcarbonat og de dengang anvendte amorfe silicatprodukter tungtopløselige udfældninger med hårdhedsionerne, som let ender på tøjet, der så bliver gråt, stift og tungt.

Et vigtigt skridt i den vedvarende udvikling af vaskemidler var derfor at finde andre typer af buildere med færre udfældningsproblemer. Fra 1933 brugte man diphosphater (pyrophosphater), som imidlertid stadig kunne give uopløselige udfældninger, og dernæst fra 1946 pentanatriumtriphosphat (STP eller STPP, se boks 1). STP blev en tid lang den mest udbredte builder verden over. Det binder både Mg^{2+} og Ca^{2+} som opløselige komplekser og har en hel række andre unikke egenskaber.

Fra et teknisk synspunkt var mange problemer løst med ind-



En del buildere kan også købes for sig i detailhandlen. Man skal have den klassiske nomenklatur i brug og se sig godt for på etiketterne. Fra venstre bagest et STP-baseret afkalkningsmiddel, vandglas, citronsyre, glaubersalt, kalcineret soda, tveksult natron (!) og nok en gang soda. Allerbagest gemmer sig en bøtte med STP, som var etiketteret »trinatriumphosphat«, men deklareret natriumtriphosphat! Forrest et produkt med navnet calgon, der oprindeligt brugtes om en bestemt type natriumpolyphosphat; her er der tale om et middel i tabletform mod »kalk og magnesium-kalk« baseret på »bl.a. polycarboxylater og citrat« (!).

Boks 1: Terminologi og nomenklatur

Udtrykket builder fortaber sig lidt i historiens tågeslør, og der er ikke enighed om præcis hvilke komponenter, der skal medregnes i denne kategori.

Termerne kompleksdanner, kompleksbinder, chelator, chelingsmiddel, sekvestrant og sekvestreringsmiddel bruges nærmest i flæng om de opløselige komponenter, vi omtaler her (phosphonater osv.), og som vekselvirker med hårdhedsionerne i opløsning. De første fire kan formentlig i praksis uden problemer bruges om alle disse komponenter, men de sidste to er, i hvert fald if. nogle af de definitioner, der findes på tryk, meget forpligtende – der skal være tale om en så fuldstændig binding af metalionerne, at de ikke kan detekteres mere, hverken kemisk eller fysisk. Vi har valgt for en sikkerheds skyld at undgå at bruge disse ord.

Mht. nomenklatur er de to mest plagsomme fænomener den utrolige levedygtighed af de to forældede navne »bicarbonat« for hydrogencarbonat og »tripolyphosphat« for triphosphat. Sidstnævnte er ansvarlig for forkortelsen STPP med det ekstra P for natriumtriphosphat. (Man kan forsøge at kurere »poly-syndromet« ved at bede den formastelige forklare, hvad forkortelsen ATP står for.)

Mht. akronymer for kompleksdannerne er det kutyme at bruge store bogstaver for den udissocierede syre og små bogstaver for den fuldt dissocierede form, altså f.eks. ethylendiamintetraeddikesyre = EDTA = $H_4\text{edta}$.

førelsen af triphosphat, og da phosphater oven i købet er ugiftige, ville vi nok have haft de samme builderformuleringer i dag som i 1960'erne, hvis det ikke havde vist sig, at fosfor fra jordbrug og husspildevand (herunder vaskemiddelfosphater) førte til omfattende eutrofiering i en del søer og vandløb. Derfor var man tvunget til endnu en gang at finde nye typer af buildere.

Det vandopløselige natriumnitritotriacetat (Na_3nta) viste sig meget effektivt til at binde divalente metalioner. Men på grund af et formodet toksicitetsproblem og risikoen for remobilisering af toksiske metaller i miljøet blev nta's udbredelse på markedet begrænset.

I 1980'erne begyndte zeolit A at dukke op som erstatning for natriumtriphosphat. Zeolitter er uopløselige i sig selv og fungerer som ionbyttere i vaskevandet. Eftersom zeolitter fjerner vandhårdhed betydeligt langsommere end f.eks. det vandopløselige natriumtriphosphat, kombineres zeolitter oftest med en vandopløselig cobuilder og en alkalisk komponent såsom natriumcarbonat.

I Europa har tendensen den seneste tid været hen imod en øget mængde af mørke tekstiler og en mindskning af vandforbruget i vaskemaskinen. Dette har betydet, at man har måttet

tilbyde fuldstændig opløselige vaskemidler. Derfor er zeolitter nu, til en vis grad, erstattet af nye buildersystemer, der er baseret på natriumcarbonat og natriumsilicater kombineret med specielle polymerer, som oftest er polycarboxylater, der forhindrer eller modificerer krystallinske udfældninger [2].

Vigtige builderegenskaber set fra et vasketeknisk synspunkt

Eliminering af hårdhedskationer

En af de vigtigste funktioner hos buildere er at binde jordalkalimetallioner i vaskevandet, som hidrører især fra ledningsvandet og fra aflejringer og smuds i vasketøjet, og erstatte dem med natriumioner. Fjernelsen af calcium- og magnesiumioner er af stor betydning for at sikre optimal effekt af tensiderne, frem for alt de anioniske tensider. Vekselvirkning mellem f.eks. Ca^{2+} og anioniske tensider gør, at tensiderne bliver mindre vandopløselige og derigennem mindre effektive til at fjerne og dispergere smudset. Det er også vigtigt for at forhindre udfældninger i vasketøjet (*inkrustationer*) og på vaske- og opvaske-maskiners varmelegemer, noget der forkorter levetiden. En anden buildervirkning er fjernelse af metalioner, som er med til at binde besmudsninger til tekstiloverfladerne, så disse besmudsninger lettere desorberer eller kan fjernes af andre ingredienser.

Buildere kan eliminere metalioner på i hvert fald tre måder: ved kompleksdannelse, ionbytning og – måske lidt overraskende – udfældning af carbonater, såsom calciumcarbonat, og eventuelt phosphater. Ved udfældning er det selsagtigt vigtigt, at de dannede krystaller har ringe tilbøjelighed til at deponere i tekstilerne og til at vokse på faste overflader.

Tilførsel af alkalinitet, pufferkapacitet og ionstyrke

Dispergering af smudspartikler, modvirkning af redeposition
Buildersystemets pufferkapacitet kan i pulvervaskemidler holde pH i området 9-10.5 under vaskeprocessen, i flydende vaskemidler typisk i området 7-8.5.

De høje pH-værdier hjælper umiddelbart vaskeprocessen bedst, idet cellulosefibrerstrukturen kvælder op ved høj pH, så smudspartikler lettere frigives. Overfladen lades negativt ved dissociation af carboxygrupper, som altid findes i et vist antal i cellulose, og eventuelt adsorption af negative ioner. Dette betyder, at smudspartikler, der efter at have forladt tekstilfibre ofte vil adsorbere negativt ladede ioner ved højt pH, både vil frastøde hinanden, så de lettere dispergeres, og vil frastødes af overfladen og derved være mindre tilbøjelige til at genafsættes (redeponere). Alkaliske betingelser medfører også til dels hydrolyse (forsæbning) af sebumfedt, madfedt og spiseolie på vasketøjet, altså en lokal *in situ*-sæbedannelse. Blegesystemerne fungerer endelig også bedre ved højt pH (se artikel 3).

Alle de ioniske komponenter i et vaskemiddel bidrager naturligvis til ionstyrken. Høj baggrundskoncentration kan påvirke adsorptionsforholdene ved tekstiloverfladen og derved influere f.eks. enzyeffekter betragteligt.

Stabilisering af blegesystemer

Oxygenbaserede blegesystemer (se artikel 3) er meget følsomme over for redoxaktive overgangsmetalioner (typisk af mangan, kobber og jern), som selv i meget lave koncentrationer (som forekommende i ledningsvand) kan katalysere nedbrydning af peroxid og persyrer. Buildere kan navnlig ved kompleksbinding forhindre dette.

Absorption af flydende komponenter

Fysisk strukturering

Endnu en vigtig egenskab hos visse buildere er deres evne til fysisk at kunne strukturere et pulvervaskemiddel. Disse buildere forenkler selve produktionsprocessen gennem deres evne til at absorbere flydende komponenter, specielt nonioniske

tensider, så pulveret holdes fritflydende (ikke klumper eller danner større aggregater).

En række producenter har også eksperimenteret med såkaldte *strukturerede flydende vaskemidler*, hvori uopløste buildere med passende partikelstørrelse var stabilt suspenderet. Sådanne vaskemidler er typisk uklare, og f.eks. på det amerikanske marked faldt dette ikke i forbrugernes smag.

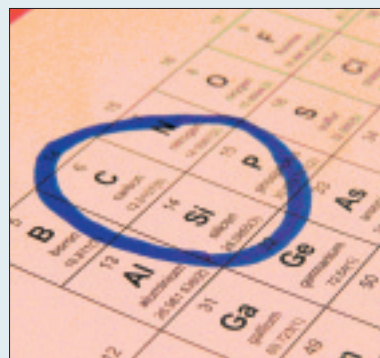
Traditionelle (*regulære* modsat *kompakte*) pulvervaskemidler (se artikel 1) indeholder meget natriumsulfat, der har betydning for pulverets processérbarhed og sluttelige flydeegenskaber og ofte kaldes et »fyldstof«, men som også i de anvendte mængder bidrager signifikant til ionstyrken og kan opfattes som en del af buildersystemet.

Natriumchlorid møder man undertiden som *fortykningsmiddel* i flydende vaskemidler.

Korrosionsforebyggelse

På grund af de høje pH-værdier og blegemidlerne i mange vaskemiddelopløsninger virker disse korroderende på metaloverflader i vaske- eller opvaske-maskinen og på glas, bestik og service. Ved adsorption af passende ioner (silicater) til disse overflader kan der opnås en vis korrosionsbeskyttelse.

Grundstofferne carbon, silicium og phosphor



Det er hovedsageligt de tre grundstoffer carbon, silicium og phosphor, som udgør basis for buildere i moderne vaskemidler. Disse tre grundstoffer er til stede i natriumcarbonat og -hydrogencarbonat, organiske carboxylater, natriumsilicater, zeolitter, di- og triphosphater og organiske phosphonater. Alle disse materialer har mulighed for at binde di- og/eller trivalente ioner, typisk under frigivelse af natriumioner.

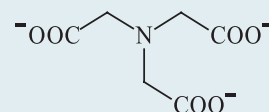
Buildere baseret på carbon

Carbonater,

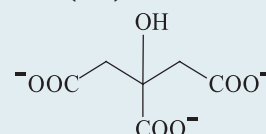
især **natriumcarbonat**, Na_2CO_3 , **natriumhydrogencarbonat**, NaHCO_3 , og dobbeltsaltet $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, der findes naturligt som *trona*, bidrager til alkalinitet og puffereffekt og danner uopløseligt calciumcarbonat med Ca^{2+} . Ophobning af calciumcarbonat på tekstiler er naturligvis ikke en ønsket effekt, og den reduceres ved en kombination med f.eks. zeolitter, phosphonater eller polycarboxylater.

Carboxylater

Ethylendiamintetraacetat, edta, er en velkendt stærk kompleksbinder for både Mg^{2+} og Ca^{2+} og navnlig en række overgangsmetalioner og har historisk været tilsat for at hindre sidstnævnte ioners nedbrydning af blegemidler. Desværre er det ikke bionedbrydeligt og relativt dyrt.



2,2',2''-nitritotriacetat (nta), se ovenfor, er allerede omtalt.

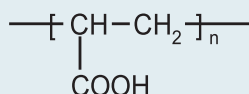


citrat, 2-hydroxypropan-1,2,3-tricarboxylat

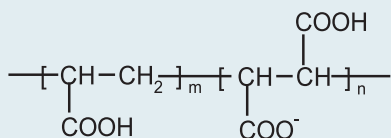
Natriumcitrat anvendes oftest som substitut for natriumtriphosphat i flydende vaskemidler, men også i pulverformuleringer sammen med zeolit.

Polycarboxylater

Zeolitter, andre silicater og carbonater giver ofte i sig selv ikke en tilstrækkelig buildereffekt og kombineres så med andre ingredienser, såsom forskellige typer af polymerer.



PAA [poly(acrylsyre)]

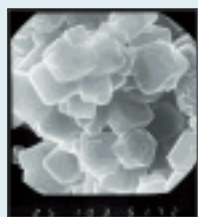


PAA/PMA [copoly(acrylsyre/maleinsyre)]

Disse *cobuildere* er vandopløselige substanser, som binder calciumioner og transporterer dem til zeolitporerne og derved øger hastigheden for zeolittens calciumoptag. De har også i sig selv virkning som dispergeringsmidler, kompleksbindere og antiredepositionsmidler. Også lavmolekylære komponenter som nta og citrat kan bruges som cobuildere.

Sæber, dvs. alkalimetalsalte af langkædede fedtsyrer, kommer vi til at omtale igen i næste artikel pga. deres tensidegenskaber, men de fælder jo altså typisk med hårdhedskationer. I en del flydende vaskemidler er der sæbe, men ikke meget af et buildersystem, og man må så forlade sig på, at de øvrige komponenter i vaskemidlet forstår enten at hæmme udfældningen af kalksæber og/eller at sørge for at dispergere udfældede kalksæber, så de ikke aflejres i vasketøjet som »sæbelus«. Sådanne flydende vaskemidler kaldes med et lidt pudsigt udtryk »sæbe-buildede«.

Buildere baseret på silicium



Elektronmikroskopbillede af zeolit A-partikler. Den typiske partikelstørrelse er 1-10 µm. (Kopieret fra Silkens hjemmeside.)

Zeolitter

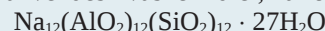
Zeolitter er uopløselige silicater, der kan binde Ca^{2+} ved ionbytning mod deres Na^+ . Deres porestørrelse er tilstrækkelig til at rumme Ca^{2+} , men ikke til den kraftigere hydratiserede Mg^{2+} . Og ligesom natriumcarbonat er zeolit A betydelig langsommere til at optage calcium end natriumtriphosphat. Ionbyttere kan typisk heller ikke fange ioner fra tekstiler, besmudsninger eller vaskemaskinens overflader. Disse svagheder kan afhjælpes ved at kombinere zeolitter med cobuildere som polycarboxylater (se ovenfor).

Zeolit A anvendes for at erstatte natriumtriphosphat i de områder af verden, hvor dette er reguleret ved lovgivning eller frivillige restriktioner. Zeolit A kan ikke i sig selv erstatte natriumtriphosphat, eftersom det ikke bidrager væsentligt med pufferkapacitet, til dispergering af smuds eller til magnesiumbinding. Derfor kombineres zeolit/cobuilder oftest yderligere med

natriumcarbonat, natriumsilicater og eventuelt endda lidt natriumtriphosphat.

Nye typer zeolitter som zeolit MAP er kommet på markedet. Zeolit MAP (*Maximum Aluminium type P*) har mindre porer end zeolit A og er mere effektiv til at binde calcium, og den påvirker ikke stabiliteten af blegemidlet natriumpercarbonat lige så negativt som zeolit A (som generer percarbonat under lagring med sit mobile vandindhold). Ydermere kan den absorbere flydende komponenter i højere grad end zeolit A, en meget vigtig egenskab ved produktion af pulvervaskemidler.

Zeolitter, som anvendes i vaskemidler, har oftest formlen



Zeolitters fysiske egenskaber er af stor betydning, specielt partikelstørrelsen. Et typisk størrelsesinterval er 1-10 µm for zeolit A og 0.7-2 µm for zeolit MAP.

Zeolitter blev først beskrevet som mineraler af Cronstedt i 1756, og navnet kommer af $\zeta\epsilon\iota\nu + \lambda\iota\theta\omicron\varsigma$, dvs. »kogesten«, som hentyder til mineralernes opførsel ved opvarmning, hvor bundet vand forlader krystalstrukturen, så det ligner en kogning. I dag fremstilles de i vaskemidler anvendte zeolitter syntetisk.

Silicater i øvrigt

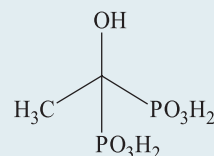
De to mest anvendte vandopløselige silicater i detergenter er natriummetasilicat og »natriumdisilicat«. Natriummetasilicat (natronvandglas, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) er stærkt alkalisk og anvendes i dag mest til maskinopvask. »Disilicatet« $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ er i virkeligheden et lagsilicat og opløses langsomt under vasken, hvorunder det ionbytter effektivt med både Mg^{2+} og Ca^{2+} . Lagsilicaters stærke egenskaber er evnen til at blødgøre vand; tilførsel af alkalinitet og pufferkapacitet; stabilisering af blegemidler; suspension af smudspartikler; antikorrosionsvirkning på metal- og glasoverflader samt i tør tilstand adsorption af tensider og fugt.

Buildere baseret på phosphor

Phosphater

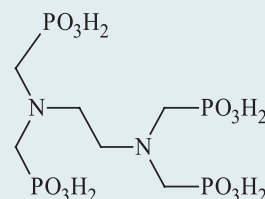
Natriumtriphosphat (STP), $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, har mange gode builder-egenskaber. Ud over at kompleksbinde både Mg^{2+} og Ca^{2+} virker det pufrende ved pH omkring 9.5 og hjælper med at dispergere smudspartikler og forhindre redeposition. En forstærkning af tensidernes effekt gennem tilsætning af natriumtriphosphat sker ikke kun på grund af disse egenskaber, men også fordi STP reducerer den kritiske micellekoncentration af tensider.

Phosphonsyrer og phosphonater



HEDP [1-hydroxyethan-1,1-diylbis(phosphonsyre)]

og den EDTA-analoge



EDTMP

[ethylendinitrilotetrakis(methylen)tetrakis(phosphonsyre)] ▶

Boks 2: Strategier for afkalkning af ledningsvand

Tøjvask. Det nemmeste for en forbruger er naturligvis at købe et fuldt formuleret vaskemiddel og dosere det og kun det i hver tøjvask, idet producentens anvisning følges, så der doseres desto mere vaskemiddel, jo hårdere vandet er – og desto mere, jo mere tøj, der er, og jo mere snavset tøjet er. Men herved doseres jo mere af alle vaskemiddelingredienserne, så for så vidt angår vandhårdheden kan man forestille sig at spare på de øvrige ingredienser ved at købe effektive kalkbindere særskilt og tilsætte dem sammen med vaskemidlet, doseret som om vandet var blødt, så man så at sige skræddersyr sin egen formulering til den aktuelle hårdhedsgrad af vandet. Forbrugerstyrelsen anbefaler at gøre sådan af hensyn til både økonomien og miljøet [4]. Teoretisk set en udmærket løsning, hvis man bruger et vaskemiddel med tilstrækkeligt af overfladeaktive stoffer, blegemiddel og enzymer til at det faktisk rækker også ved dosering efter blødtvandsangivelsen. Det er dog en udbredt opfattelse, at flertallet af forbrugere globalt set ikke er interesseret i at påtage sig dette ekstra besvær.

En anden mulighed er at afkalke vandet, inden det introduceres i vasken. Der er ikke tøjvaskemaskiner i almindeligt omløb med indbygget ionbytningsanlæg, hvilket siges bl.a. at have at gøre med de umådelige mængder salt, der skulle slæbes hjem til regenerering

(men er det et holdbart argument, når der så er kalkbindere i vaskemidlerne i stedet – de skal jo også slæbes hjem?). Man må derfor blødgøre det, inden det når maskinen. Man ville kunne blødgøre vandet med soda i en særskilt proces, som man gjorde i gamle dage, men det er nok de færreste, der vil investere den nødvendige tid til det.

Så kan man bruge magnetiske afkalkningsanlæg. Vi skal ikke komme nærmere ind på denne udvikling her, men konstatere, at det er velunderbygget, at disse indretninger virker ved at inducere hurtig kimdannelse og krystalvækst af calciumcarbonat, og der er også fremsat forslag til teoretiske forklaringer [5]. Vi er dog ikke bekendt med undersøgelser, der siger noget om skæbnen under vask af de kalkpartikler, der dannes i magnetanlægget.

Maskinopvask. Her er situationen en lidt anden; der bruges mindre vand pr. vask, og det er standard at have et afkalkningsanlæg i maskinen, som nedbringer hårdheden til nogle få tyske hårdhedsgrader, dvs. en brøkdel af en millimolær Ca^{2+} -ækvivalenter. Der er også meget mindre mængder af overfladeaktive stoffer i opvaskemidler, så miljøgevidsten ved at forsøge sig som hjemmeformulator er på forhånd mindre.

er eksempler på phosphorsyrer, der anvendes som sådanne eller som deres salte. Fosfonaterne er ikke specielt bionedbrydelige, men anvendes normalt i meget små mængder. De er ligesom natriumtriphosphat multifunktionelle. De kan bidrage til at forhindre udfældning af uopløselige salte; ikke ved at binde calciumioner i et stokiometrisk forhold, men i lav koncentration ved den såkaldte *tærskleffekt*, hvor de griber forstyrrende ind i krystallisationsprocesserne. De stabiliserer blegemidler ved at binde overgangsmetalioner. De holder frigjort smuds dispergeret. Og endelig medvirker de til at fjerne specifikke pletter, som fastholdes på tekstilfibre ved brodannende metalioner, f.eks. pletter af te og rødvin. Fosfonater kan der- ved afhjælpe manglen på blegemidler i flydende vaskemidler.

Buildersystemer er tit komplekse blandinger

Som det fremgår, har en del af de konkrete kemiske forbindelser, der bruges som buildere, flere forskellige virkninger, og nogle af disse kan gå i forskellig retning, som når natriumcarbonat er tilbøjelig til at udfælde Ca^{2+} som carbonat, mens polycarboxylater og andre komponenter er med til at forsinke eller forhindre udfældning af calciumcarbonat. Der er mange muligheder for at afbalancere disse forskellige virkninger ved sammensætning af et vaskemiddel, og mange af disse kombinationer ses faktisk på markedet. For så at gøre det hele endnu mere indviklet, har nogle enzymer et problem, hvis der ikke er tilstrækkeligt med calciumioner til stede, så det går heller ikke at bruge et *supereffektivt* buildersystem. Men mere herom senere.

Hvilke buildere bruges verden over i dag? [3]

I Vesteuropa fra Portugal til Skandinavien dominerer fosfatfrie vaskemidler med zeolit A og/eller carbonat/silicat, hvori- mod de triphosphatbaserede systemer dominerer i Syd-, Central- og Østeuropa.

Nordamerika kan sammenlignes med Vesteuropa; 27 stater i USA har fosfatbegrænsninger, men generelt dominerer fosfatfrie vaskemidler i hele landet. Det typiske buildersystem har en relativt stor mængde carbonat, kombineret med zeolit og cobuildere som polycarboxylater.

Sydkorea og Japan domineres også af fosfatfrie formule-

ringer. I Japan er der ingen restriktioner på phosphater i vaskemidler, men industrien er alligevel frivilligt overgået til formuleringer baseret på zeolitter.

I modsætning til de industrialiserede regioner anvender den øvrige del af verden ikke de nye effektive fosfatfrie pulvervaskemidler. I Central- og Sydamerika, Afrika og Asien anvendes typisk triphosphatbaserede formuleringer. I meget billige vaskemidler anvendes oftest kun natriumcarbonat som builder.

Verdensmarkedet for brug af buildere domineredes i år 2001 af natriumcarbonat (2.7×10^6 t) efterfulgt af natriumtriphosphat (1.5×10^6 t) og zeolit (1.25×10^6 t).

E-mail-adresser

Ture Damhus: tda@novozymes.com

Peter Skagerlind: pesk@novozymes.com

Referencer

De generelle værker om vaskemidler anført i litteraturlisten i artikel 2 i serien indeholder alle fyldige afsnit om buildere og kan konsulteres for flere detaljer, end vi har plads til her. En anden god kilde, som naturligvis bør studeres med kritiske briller, er hjemmesider for producenter af buildere eller sammenslutninger af disse [6,7].

1. **O. Bostrup:** *Dansk kemi 1770-1807 – Den kemiske Revolution* [Teknisk Forlag 1996]. Afsnit 5.2, Alkalikemi.
2. **J. Detering et al.:** Influence of various builder systems on the composition and morphology of textile incrustations during laundering, *Tenside Surf. Det.* 36 (1999) 399-407.
3. **G. Jaumann, A. Wilsch-Irrgang:** Phosphate und andere Buildersysteme im weltweiten Vergleich, *SÖFW-Journal* 130 # 6 (2003) 42-46. Også **A. Wilsch-Irrgang:** Phosphates and other builder systems – a worldwide comparison, *Tenside Surf. Det.* 40 (2003) 187-189.
4. **L. Kraybørre:** Bind kalken i vandet, *Råd og Resultater* #11 (1998) 14-15. Eller Forbrugerstyrelsens hjemmeside www.forbrug.dk, under Arkiv: søg f.eks. på »kalkbindere«.
5. **H. E. Lundager Madsen:** Crystallization of calcium carbonate in magnetic field in ordinary and heavy water, *J. Crystal Growth* 267 (2004) 251-255.
6. Zeodet (Association of Detergent Zeolite Producers), www.zeodet.org. Skriftet *Zeolites for Detergents* kan downloades og er anbefalelsesværdigt.
7. Vedr. fosphater se www.ceep-phosphates.org

T.D. takker lektor Hans Erik Lundager Madsen, KVL, for en særdeles nyttig samtale om forhold omkring krystallisation af tungtopløselige jordalkalimetalsalte.