

DIN 55600

ICS 87.060.10

Ersatz für
DIN 55600:2008-03 und
DIN 55600 Beiblatt 1:2008-03

**Pigmente –
Bestimmung der Signifikanz von Farbabständen bei Körperfarben nach
der CIELAB-Formel**

Pigments –

Determination of the significance of colour differences of surface colours according to the CIELAB-formula

Pigments –

Détermination de l'importance des différences de couleurs dans les couleurs de surface suivant la formule CIELAB

Gesamtumfang 33 Seiten

DIN-Normenausschuss Pigmente und Füllstoffe (NPF)
DIN-Normenausschuss Farbe (FNF)

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung des Verfahrens	8
5 Allgemeines	9
6 Durchführung	10
6.1 Berechnung der Mittelwerte	10
6.2 Berechnung der Farbdifferenzen zum mittleren Farbort	10
6.3 Berechnung des Streuellipsoids	10
6.3.1 Berechnung der Stichprobenvarianzen	10
6.3.2 Aufstellung der Kovarianzmatrix	11
6.3.3 Berechnung der Mahalanobis-Distanzen T^2	11
6.3.4 Konfidenzellipsoid und Konfidenzintervalle	12
6.3.5 Prognoseellipsoid und Prognoseintervalle	13
6.4 Elimination von Ausreißern	14
6.5 Signifikanztest	15
6.5.1 Allgemeines	15
6.5.2 Berechnung der Mahalanobis-Distanz der Referenz	16
6.5.3 Kritischer Wert der Mahalanobis-Distanz	16
6.6 Messunsicherheit des Farbabstandes	17
7 Prüfbericht	18
Anhang A (informativ) Beispielrechnung	19
A.1 Allgemeines	19
A.2 Berechnung der Mittelwerte	19
A.3 Berechnung der Kovarianzmatrix	20
A.4 Berechnung der Streumatrix S^{-1}	21
A.5 Berechnung der kritischen Mahalanobis-Distanz für die Prüfung auf Ausreißer	23
A.6 Prüfung des Datensatz auf Ausreißer und Elimination der Ausreißer	23
A.7 Berechnung der kritischen Mahalanobis-Distanz für die Signifikanz des Farbabstands	26
A.8 Berechnung der Messunsicherheit und Signifikanz des Farbabstands	26
Anhang B (informativ) Beispiel für die Berechnung der Signifikanz des Farbunterschieds zweier Muster	29
Literaturhinweise	33

Bilder

Bild 1 — Fließschema der Ausreißerprüfung (hier mit der Beta-Verteilung) und Festlegung der kritischen Mahalanobis-Distanz T^2_{krit}	15
Bild 2 — Farbkordinaten der Referenz und der Messreihe einer Probe mit dem Konfidenzellipsoid	16
Bild 3 — Ausdehnung des Konfidenzellipsoids mit Lage des kritischen Farbortes und des Farbortes der Referenz	17
Bild A.1 — Projektionen der Farbörter der Messreihe (orange) aus Tabelle A.4	28
Bild B.1 — Projektionen der Messreihe an Probe A (rot) und der Probe B (blau)	32

Tabellen

Tabelle A.1 — Messwerte der Probe und berechnete Mittelwerte	19
Tabelle A.2 — Berechnung der Differenzen der Einzelmessungen der Probe zum Mittelwert der Messreihe	20
Tabelle A.3 — Erneute Berechnung der Differenzen der Einzelmessungen der Probe zum Mittelwert der Messreihe nach Elimination des Ausreißers Messung Nr. 4	24
Tabelle A.4 — Erneute Berechnung der Differenzen der Einzelmessungen der Probe zum Mittelwert der Messreihe nach Elimination des Ausreißers Messung Nr. 3	25
Tabelle A.5 — Farbörter von Referenzmustern sowie Farbabstand zur Messreihe und Mahalanobis-Distanz zum Mittelwert der Messreihe	27
Tabelle B.1 — Messdaten und mittlerer Farbort der Probe A (aus Anhang A) nach Elimination der Ausreißer	29
Tabelle B.2 — Messdaten und mittlerer Farbort der Probe B.	30

Vorwort

Dieses Dokument wurde von dem Arbeitsausschuss NA 078-00-03 AA „Allgemeine Prüfverfahren für Farbmittel und Füllstoffe“ im DIN-Normenausschuss Pigmente und Füllstoffe (NPF) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN 55600:2008-03 und DIN 55600 Beiblatt 1:2008-03 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) der gesamte Text wurde auf Basis der hotellingschen T^2 -Statistik grundlegend überarbeitet;
- b) das Beiblatt wurde als Anhang in die Norm integriert;
- c) der Text wurde redaktionell und technisch überarbeitet und die normativen Verweisungen wurden aktualisiert.

Frühere Ausgaben

DIN 55600: 1988-09, 2008-03

DIN 55600 Beiblatt 1: 1988-09, 2008-03

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zum Ermitteln der Messunsicherheit des Prüfprozesses von Pigmenten in einer Anwendung auf Basis der multivariaten, hotellingschen T^2 -Statistik fest [1]. Dabei wird die Messunsicherheit des Farbabstandes des Farbortes einer Messreihe vom Farbort der Referenz (Bezug) ermittelt. Die Kenntnis der Messunsicherheit ist Voraussetzung für die Ermittlung der Signifikanz von Farbabständen von Körperfarben.

Ein Anwendungsbeispiel ist in der Literatur beschrieben [2].

Dieses Dokument enthält keine Festlegungen zur Herstellung der erforderlichen Präparationen von Farbmustern (Probe und Bezug). Dies bleibt den Prüfnormen vorbehalten, in denen auf dieses Dokument Bezug genommen wird.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN EN ISO/CIE 11664-4, *Farbmetrik — Teil 4: CIE 1976 $L^*a^*b^*$ Farbraum*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

DIN und DKE stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— DIN-TERMinologieportal: verfügbar unter <https://www.din.de/go/din-term>

— DKE-IEV: verfügbar unter <http://www.dke.de/DKE-IEV>

3.1

CIELAB-Farbraum

CIE 1976 $L^*a^*b^*$ Farbraum

dreidimensionaler, annähernd gleichabständiger Farbraum, entstanden durch Auftragen der CIELAB-Koordinaten L^* , a^* , b^* in einem rechtwinkligen Koordinatensystem

3.2

Farbabstand

Größe des empfindungsgemäßen Unterschiedes zwischen zwei Farben

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Farbabstand ist ΔE_{ab}^* im CIELAB-Farbraum (DIN EN ISO/CIE 11664-4) oder ΔE_{uv}^* im CIELUV-Farbraum (DIN EN ISO 11664-5). Für kleine Farbabstände zwischen $0 < \Delta E_{ab}^* < 5$ wird in der industriellen Praxis die Anwendung des Farbraumes DIN99o (siehe DIN 6176), die CIEDE2000-Farbabstandsformel (siehe DIN EN ISO 11664-6) oder die CMC-Farbabstandsformel (siehe DIN EN ISO 105-J03) empfohlen, da der CIE-Farbraum für kleine Farbstände nicht gleichabständig ist.

Anmerkung 2 zum Begriff: Da Differenzen in valenzmetrischen Farbmaßsystemen nicht oder nur angenähert der Farbunterschiedsempfindung entsprechen, sind z. Z. verschiedene Formeln in Gebrauch, um aus valenzmetrischen Normfarbwerten Farbabstände berechnen zu können (Farbabstandsformeln). DIN EN ISO/CIE 11664-4 und DIN EN ISO 11664-6, DIN 6176 und DIN EN ISO 105-J03 empfehlen bestimmte Farbabstandsformeln.

[QUELLE: DIN 5033-1:2017-10, 3.27, modifiziert — in Anmerkung 1 zum Begriff wurde DIN99 in DIN99o geändert, in Anmerkung 2 zum Begriff wurde der Hinweis auf DIN EN ISO 105-J03 ergänzt.]

3.3

Farbdifferenz

Gesamtheit von Farbabstand und den aus seiner Aufspaltung erhaltenen Beiträgen

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Differenzen ΔL^* , Δa^* , Δb^* und ΔE_{ab}^* werden wie in DIN EN ISO/CIE 11664-4 berechnet.

3.4

Stichprobenvarianz
 s^2

Summe der quadrierten Abweichungen von Zufallsvariablen in einer Zufallsstichprobe von ihrem Stichprobenmittelwert, geteilt durch die Anzahl der Summanden minus eins

[QUELLE: DIN ISO 3534-1:2009-10, 1.16, modifiziert — Beispiel und die Anmerkungen zum Begriff wurden gestrichen.]

3.5

Stichprobenkovarianz
 s_{xy}

Summe der Produkte der Abweichungen von Paaren von Zufallsvariablen einer Zufallsstichprobe von ihren Stichprobenmittelwerten, geteilt durch die Anzahl der Ausdrücke in der Summe minus eins

[QUELLE: DIN ISO 3534-1:2009-10, 1.22, modifiziert — Beispiel und die Anmerkungen zum Begriff wurden gestrichen.]

3.6

Kovarianzmatrix
 S

symmetrische Matrix mit i Zeilen und k Spalten, in der die Varianzen in der Diagonalen und die Kovarianzen angeordnet sind

Anmerkung 1 zum Begriff: Im dreidimensionalen Koordinatensystem mit den Koordinaten x, y, z , besitzt eine Kovarianzmatrix S die allgemeine Form.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Schreibweise als Großbuchstabe S , abweichend zur Schreibweise der Matrixelemente als Kleinbuchstabe ergibt sich aus

$$S = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{var}(x) & \text{cov}(x,y) & \text{cov}(x,z) \\ \text{cov}(y,x) & \text{var}(y) & \text{cov}(y,z) \\ \text{cov}(z,x) & \text{cov}(z,y) & \text{var}(z) \end{pmatrix} \quad (1)$$

3.7

Mahalanobis-Distanz
 T^2

gewichtetes statistisches Distanzmaß, das die Streuung der Messwerte um den Mittelwertsvektor einer multivariaten Verteilung berücksichtigt

Anmerkung 1 zum Begriff: Ein Synonym für die Mahalanobis-Distanz ist Hotellings T^2 .

Anmerkung 2 zum Begriff: Für jeden Messwert lässt sich T^2 unter Verwendung der inversen Kovarianzmatrix S^{-1} berechnen.

Anmerkung 3 zum Begriff: Im CIELAB-Farbraum ist die Mahalanobis-Distanz T^2 ein quadratischer Ellipsoidradius der die Lage aller Farbbörter mit gleicher Mahalanobis-Distanz beschreibt. Alle Farbbörter, die auf der Oberfläche eines Ellipsoids mit dem Ellipsoidradius T^2 liegen, haben die gleiche statistische Distanz vom mittleren Farbbort des Prozesses. T^2 ist somit der quadrierte, gewichtete euklidische Abstand eines Farbbortes vom mittleren Farbbort.

3.8**Konfidenzellipsoid**

ellipsoidisches Volumen, in dem der Erwartungswert mit dem Vertrauensniveau $(1 - \alpha)$ liegt

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Erwartungswert ist der multivariate Mittelwert $\mu(x_1, \dots, x_n)$.

3.9**Konfidenzintervall**

Projektion des Konfidenzellipsoids auf die Koordinatenachsen

3.10**Prognoseellipsoid**

ellipsoidisches Volumen, in dem ein neuer Messwert mit dem Vertrauensniveau $(1 - \alpha)$ erwartet wird

3.11**Prognoseintervall**

Projektion des Prognoseellipsoids auf die Koordinatenachsen

3.12**Ausreißer**

Wert unter einer Serie von Werten, der mit den anderen Werten dieser Serie nicht verträglich ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Ist eine Serie von Werten Element der Grundgesamtheit, dann gilt dies für den Ausreißer nicht. Ein Ausreißer ist ein Messwert, der nicht zur Grundgesamtheit gehört, er kann eine Fehlmessung oder eine Fehlcharge sein. Enthält eine Stichprobe Ausreißer, so führt dies zu einer Verzerrung der Schätzung des Erwartungswertes des Farbortes.

[QUELLE: DIN ISO 5725-1:1997-11, 3.21, modifiziert — Die ursprüngliche Anmerkung 1 zum Begriff wurde gestrichen und es wurde eine neue Anmerkung 1 zum Begriff hinzugefügt.]

3.13**Wahrscheinlichkeitsverteilung****3.13.1****Chiquadrat-Verteilung** **χ^2 -Verteilung**

kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilung mit der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$f(x) = \frac{x^{\left(\frac{\nu}{2}-1\right)} e^{-x/2}}{2^{\nu/2} \Gamma(\nu/2)} \quad (2)$$

mit $x > 0$ und $\nu > 0$

Anmerkung 1 zum Begriff: Für Daten aus einer Normalverteilung mit bekannter Standardabweichung σ ist die Kenngröße nS^2/σ^2 χ^2 -verteilt mit $n - 1$ Freiheitsgraden. Dieses Ergebnis ist die Grundlage für die Bestimmung von Vertrauensbereichen für σ^2 . Ein anderes Anwendungsgebiet der χ^2 -Verteilung ist ihr Einsatz als Prüfverteilung für Anpassungstests.

Anmerkung 2 zum Begriff: Diese Verteilung ist ein Spezialfall der Gammaverteilung mit den Parametern $\alpha = \nu/2$ und $\beta = 2$. Der Parameter ν wird als Anzahl der Freiheitsgrade bezeichnet.

Anmerkung 3 zum Begriff: Der Erwartungswert der χ^2 -Verteilung ist ν , ihre Varianz 2ν .

[QUELLE: DIN ISO 3534-1:2009-10, 2.57]

3.13.2**F-Verteilung**

kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilung mit der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$f(x) = \frac{\Gamma[(v_1 + v_2)/2]}{\Gamma(v_1/2) \Gamma(v_2/2)} (v_1)^{v_1/2} (v_2)^{v_2/2} \frac{x^{(v_1/2)-1}}{(v_1 x + v_2)^{(v_1+v_2)/2}} \quad (3)$$

mit

$$x > 0$$

v_1 und v_2 positiv ganzzahlig

Γ Gammafunktion

Anmerkung 1 zum Begriff: Die *F*-Verteilung ist eine nützliche Prüfverteilung für die Bewertung des Quotienten voneinander unabhängiger Varianzen.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die *F*-Verteilung ergibt sich als die Verteilung des Quotienten zweier voneinander unabhängiger Zufallsvariablen, jede mit einer Chi-Quadrat-Verteilung, geteilt durch die Anzahl der Freiheitsgrade. Der Wert des Parameters v_1 ist die Anzahl der Freiheitsgrade im Zähler und der Wert des Parameters v_2 die Anzahl der Freiheitsgrade im Nenner der *F*-Verteilung.

[QUELLE: DIN ISO 3534-1:2009-10, 2.55]

3.13.3**Beta-Verteilung**

kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilung mit der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$f(x) = \frac{\Gamma(\alpha + \beta)}{\Gamma(\alpha) \Gamma(\beta)} x^{\alpha-1} (1-x)^{\beta-1} \quad (4)$$

mit $0 \leq x \leq 1$ und Parametern $\alpha, \beta > 0$

[QUELLE: DIN ISO 3534-1:2009-10, 2.59, modifiziert — Anmerkung zum Begriff wurde gestrichen.]

3.13.4**Vertrauensniveau**

Konfidenzniveau

Mindestwert $(1 - \alpha)$ der Wahrscheinlichkeit, der für die Berechnung eines Vertrauensbereichs oder eines statistischen Anteilsbereichs vorgegeben ist

3.14**kritischer Wert der Mahalanobis-Distanz**

T_{krit}^2

Grenze der Mahalanobis-Distanz für ein bestimmtes Vertrauensniveau $(1 - \alpha)$

Anmerkung 1 zum Begriff: Der kritische Wert der Mahalanobis-Distanz ist ein Ellipsoidradius des Konfidenz- bzw. Prognoseellipsoids, der sich aus dem Quantil der verwendeten Verteilungsfunktion ergibt.

4 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Mit dem in dieser Norm beschriebenen Verfahren lässt sich die Messunsicherheit farbmeterischer Messwerte ermitteln, mit deren Kenntnis die Signifikanz des Farbabstandes zwischen Probe und Referenz (Bezug, Standard) auf einem vorher festgelegten Vertrauensniveau $(1 - \alpha)$ bestimmt werden kann.

ANMERKUNG Die Messreihe ist beispielsweise die mehrfache Messung eines Farbbortes auf einem Farbmuster, die Messung von Reproduktionen von Beschichtungen oder die Prüfung unterschiedlicher Pigmentchargen in ihren Applikationen.

Bei allen durchgeführten Messreihen wird vorausgesetzt, dass ein homogener Datensatz vorliegt. Dies lässt sich durch eine Prüfung auf Ausreißer ermitteln (siehe Abschnitt A.5, Abschnitt A.6 und [2]).

Das Verfahren lässt sich erst anwenden, wenn mehr als fünf Einzelmessungen vorliegen, weil die Zahl der Freiheitsgrade bei der hier angewandten multivariaten Statistik $n - p - 1$ ist, wobei die Anzahl der Dimensionen des Farbraumes $p = 3$ ist.

Es wird empfohlen, mehr als zehn Einzelmessungen durchzuführen, da das Konfidenzellipsoid und damit die Messunsicherheit sonst sehr groß werden.

Zur Ermittlung der typischen Streuung eines Mess- oder Prüfverfahrens werden mehr als 20 Einzelmessungen bzw. Einzelproben empfohlen.

Bei dem Verfahren wird folgendermaßen vorgegangen:

- Zunächst wird der mittlere Farbbort der Messreihe ermittelt.
- Aus der so erhaltenen Messreihe wird die Kovarianzmatrix $\mathbf{S}$ erstellt, deren Inverse $\mathbf{S}^{-1}$ die Streuung der Farbbörter beschreibt und die Koeffizienten für das Streuellipsoid liefert.
- Für ein zuvor festgelegtes Vertrauensniveau $(1 - \alpha)$ wird das Konfidenzellipsoid ermittelt, in dem der mittlere Farbbort mit $(1 - \alpha)$ erwartet wird. Dabei wird der Radius des Konfidenzellipsoids T_{krit}^2 mit einer geeigneten statistischen Verteilung geschätzt (je nach Fall kommen hier die Chi-Quadrat-, F - oder Beta-Verteilung zum Einsatz). Für einen Ausreißertest wird $(1 - \alpha) = 0,99$ verwendet, für die Erstellung eines Streuellipsoids in der Regel $(1 - \alpha) = 0,95$.
- Durch Vergleich der quadratischen Mahalanobis-Distanz T^2 der Referenz (relativ zum mittleren Farbbort der Probe) mit dem kritischen Wert des Radius des Konfidenzellipsoids T_{krit}^2 lässt sich feststellen, ob sich Probe und Referenz signifikant unterscheiden. Für den Farbabstand ΔE_{ab}^* zwischen Probe und Referenz kann mit dem quadratischen Ellipsoidradius T_{krit}^2 und der Mahalanobis-Distanz T_{Ref}^2 die Messunsicherheit des Farbabstandes $u(\Delta E_{ab}^*)$ berechnet werden.

Beispiele für Berechnungen finden sich im Anhang A.

5 Allgemeines

Systematische Fehler müssen bei den Messungen so weit wie möglich ausgeschlossen werden.

In die Bestimmung der Varianzen und Kovarianzen dürfen nur statistische Schwankungen im Sinne stochastisch unabhängiger Ereignisse eingehen. Daher ergibt sich die Notwendigkeit, systematische Fehler durch geeignete Maßnahmen auszuschließen. Zu den systematischen Fehlern gehören z. B. Fehler bei der Probenherstellung, die Erwärmung der Probe im Farbmessgerät während des Messvorganges, fehlerhafte Kalibrierung des Messgerätes oder ähnliche regelmäßige Abweichungen.

Das Streuellipsoid lässt sich berechnen für:

- ein bestimmtes Pigment;
- die Chargen einer Pigmentproduktion, geprüft in einer definierten Applikation;
- ein bestimmtes Bindemittel;
- ein bestimmtes Dispergiervverfahren;

— einen bestimmten Farbmessgerätetyp.

6 Durchführung

6.1 Berechnung der Mittelwerte

Die Farbdifferenzen zum mittleren Farbort der Messreihe nach DIN EN ISO/CIE 11664-4 als CIELAB-Farbabstand und den aus seiner Aufspaltung erhaltenen Beiträgen mit zwei Dezimalstellen nach dem Komma bestimmen.

Zunächst die arithmetischen Mittelwerte der Farbmaßzahlen nach Gleichung (5) berechnen:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (5)$$

Dabei ist

n Anzahl der Messungen.

Für x_i müssen: a_i^* , b_i^* oder L_i^* eingesetzt werden und es gilt für die Mittelwerte der Messreihe nach Gleichung (6), Gleichung (7) und Gleichung (8):

$$\bar{a}^* = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i^* \quad (6)$$

$$\bar{b}^* = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n b_i^* \quad (7)$$

$$\bar{L}^* = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n L_i^* \quad (8)$$

6.2 Berechnung der Farbdifferenzen zum mittleren Farbort

Die Farbdifferenzen zum mittleren Farbort nach Gleichung (9), Gleichung (10) und Gleichung (11) berechnen:

$$\Delta a_i^* = a_i^* - \bar{a}^* \quad (9)$$

$$\Delta b_i^* = b_i^* - \bar{b}^* \quad (10)$$

$$\Delta L_i^* = L_i^* - \bar{L}^* \quad (11)$$

6.3 Berechnung des Streuellipsoids

6.3.1 Berechnung der Stichprobenvarianzen

Zur Aufstellung der Kovarianzmatrix die Varianzen und die Kovarianzen der Stichprobe (in diesem Fall der Messreihe) nach Gleichung (12), Gleichung (13), Gleichung (14), Gleichung (15), Gleichung (16) und Gleichung (17) berechnen.

$$s_{11} = \text{var}(\Delta a^*) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\Delta a_i^*)^2 \quad (12)$$

$$s_{22} = \text{var}(\Delta b^*) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\Delta b_i^*)^2 \quad (13)$$

$$s_{33} = \text{var}(\Delta L^*) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\Delta L_i^*)^2 \quad (14)$$