



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112739233 A

(43) 申请公布日 2021.04.30

(21) 申请号 201980061381.5

(74) 专利代理机构 深圳市百瑞专利商标事务所

(22) 申请日 2019.07.17

(普通合伙) 44240

(30) 优先权数据

代理人 金辉

62/700,197 2018.07.18 US

(51) Int.Cl.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

A43B 13/18 (2006.01)

2021.03.18

A43B 3/12 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

A43B 7/14 (2006.01)

PCT/IB2019/056125 2019.07.17

A43B 7/32 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/016810 EN 2020.01.23

(71) 申请人 保尔特纺织品公司

权利要求书4页 说明书27页 附图11页

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 M·J·史密斯 M·E-S·李

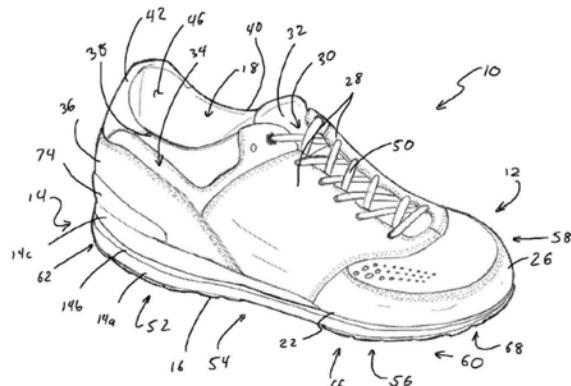
M·J·海因里希 P·J·耶伦

(54) 发明名称

节肢弹性蛋白材料鞋类及制作方法

(57) 摘要

一种鞋类制品(10)包括鞋面(12)和与鞋面(12)耦接的中底(14)。中底(14)包括固体节肢弹性蛋白材料的至少一部分，所述材料包含交联的重组节肢弹性蛋白和极性非水溶剂。



1. 一种鞋类制品(10), 包含:  
鞋面(12); 和  
中底(14), 所述中底与所述鞋面(12)耦接;  
其中所述中底(14)包括固体节肢弹性蛋白材料的至少一部分, 所述材料包含交联的重组节肢弹性蛋白和极性非水溶剂。
2. 根据权利要求1所述的鞋类制品(10), 其中所述中底(14)限定至少一个被暴露的地面接触表面。
3. 根据权利要求2所述的鞋类制品(10), 其中所述至少一个被暴露的地面接触表面位于所述中底(14)的鞋跟(52)区域或前脚(56)区域中的一者中。
4. 根据权利要求2或3所述的鞋类制品(10), 其中所述至少一个被暴露的地面接触表面未被外底覆盖。
5. 根据权利要求2至4中任一项所述的鞋类制品(10), 其中所述至少一个被暴露的地面接触表面包括所述固体节肢弹性蛋白材料的与所述中底(14)一起模制的至少一个踏面(84)。
6. 根据权利要求2至5中任一项所述的鞋类制品(10), 其中所述至少一个被暴露的地面接触表面包含所述中底(14)的与所述鞋面(12)相对的外表面的至少75%。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的鞋类制品(10), 其中所述极性非水溶剂是甘油。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的鞋类制品(10), 其中所述中底(14)的与所述鞋面(12)相对的至少一个外表面涂覆有耐磨材料。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的鞋类制品(10), 其中所述鞋面(12)使用粘合剂或接合剂中的至少一者粘附至所述中底(14)。
10. 根据权利要求9所述的鞋类制品(10), 其中所述中底(14)包括底漆, 所述底漆至少在所述粘合剂或所述接合剂的区域中被施加至所述固体节肢弹性蛋白材料。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的鞋类制品(10), 其中所述固体节肢弹性蛋白材料涂覆有包封体材料。
12. 根据权利要求11所述的鞋类制品(10), 其中所述包封体材料包含蛋白或玉米中的一者的碱基。
13. 根据权利要求11或12中任一项所述的鞋类制品(10), 其中所述包封体材料包含溶剂系弹性体粘合剂。
14. 根据前述权利要求中任一项所述的鞋类制品(10), 其中所述中底(14)包括嵌入所述固体节肢弹性蛋白材料内的鞋芯垫片(70)。
15. 根据权利要求14所述的鞋类制品(10), 其中所述固体节肢弹性蛋白材料围绕所述鞋芯垫片(70)模制, 所述鞋芯垫片(70)位于所述固体节肢弹性蛋白材料内部。
16. 根据权利要求14所述的鞋类制品(10), 其中:  
所述固体节肢弹性蛋白材料包括粘附在一起的至少两层(14a、14b或14c)固体节肢弹性蛋白材料; 并且  
所述鞋芯垫片(70)位于所述两层(14a、14b或14c)固体节肢弹性蛋白材料之间。
17. 根据权利要求14所述的鞋类制品(10), 其中所述鞋芯垫片(70)被插入模制至所述固体节肢弹性蛋白材料中, 并且在所述固体节肢弹性蛋白材料的外表面上被至少部分地暴

露出。

18. 根据前述权利要求中任一项所述的鞋类制品(10),其中:

所述鞋类制品(10)是进一步包括钳帮板(24)的运动鞋;

所述鞋面(12)与所述钳帮板(24)粘附在一起,以与其一起限定内部(18)脚接纳腔;并且

所述中底(14)与和所述钳帮板(24)相对的所述鞋面(12)耦接。

19. 根据权利要求18所述的鞋类制品(10),其中所述固体节肢弹性蛋白材料被优化以提供期望的缓冲水平。

20. 根据权利要求1至17或19中任一项所述的鞋类制品(10),其中:

所述鞋类制品(10)是凉鞋;并且

所述鞋面(12)包括一个或多个条带,并限定至少一个开放区域。

21. 根据权利要求20所述的鞋类制品(10),其中:

所述凉鞋呈人字拖形式;并且

所述鞋面(12)的所述一个或多个条带通过所述固体节肢弹性蛋白材料中的至少一个孔(86)与所述中底(14)粘附在一起。

22. 根据权利要求20所述的鞋类制品(10),其中所述一个或多个条带沿着所述中底(14)的侧壁与所述中底粘附在一起。

23. 根据前述权利要求中任一项所述的鞋类制品(10),其中所述中底(14)包含所述节肢弹性蛋白材料在其各自的实施方式中具有不同物理性质的多个部分(414a、414b或414c)。

24. 根据权利要求23所述的鞋类制品(10),其中所述不同的物理性质被选择成与所述部分(414a、414b或414c)在所述中底(14)内的对应位置的期望特性关联。

25. 根据权利要求24所述的鞋类制品(10),其中所述节肢弹性蛋白材料的所述部分(414a、414b或414c)中的一者位于所述中底(14)的鞋跟(52)区域内,所述节肢弹性蛋白材料的相应实施方式与至少一个其他部分(414a、414b或414c)相比具有更高的密度。

26. 根据权利要求24所述的鞋类制品(10),其中所述节肢弹性蛋白材料的所述部分(414a、414b或414c)中的一者位于所述中底(14)的前脚(56)区域内,所述节肢弹性蛋白材料的相应实施方式与至少一个其他部分(414a、414b或414c)相比具有更低的密度。

27. 根据前述权利要求中任一项所述的鞋类制品(10),其中所述中底(14)包含所述固体节肢弹性蛋白材料的多个分立部分(414a、414b或414c)。

28. 根据权利要求27所述的鞋类制品(10),其中所述部分(414a、414b或414c)通过交联溶液或粘合剂中的至少一者组装在一起。

29. 根据权利要求1至15或17至22中任一项所述的鞋类制品(10),其中所述中底(14)由所述固体节肢弹性蛋白材料的单一模制片材构成。

30. 根据权利要求1至28中任一项所述的鞋类制品(10),其中所述中底(14)包括由在其相应实施方式中具有不同物理性质的所述固体节肢弹性蛋白材料的多个结合层。

31. 根据权利要求1至19或23至30中任一项所述的鞋类制品(10),进一步包括接纳在所述中底(14)上方的所述鞋面(12)内的内底(20),其中所述内底(20)包括所述固体节肢弹性蛋白材料的至少一部分,所述固体节肢弹性蛋白材料包含所述交联的重组节肢弹性蛋白和

所述极性非水溶剂。

32. 根据权利要求1所述的鞋类制品(10),其中由所述固体节肢弹性蛋白材料形成的所述部分是接纳在所述中底(14)的非节肢弹性蛋白材料的一部分的空腔中的插入物。

33. 根据权利要求32所述的鞋类制品(10),其中所述非节肢弹性蛋白材料包括皮革或石油系弹性体中的至少一者。

34. 根据权利要求1至31中任一项所述的鞋类制品(10),其中所述固体节肢弹性蛋白材料是限定类同于石油系弹性体的至少一种物理性质的弹性体。

35. 根据权利要求34所述的鞋类制品(10),其中所述石油系弹性体是乙基乙酸乙烯酯泡沫。

36. 根据前述权利要求中任一项所述的鞋类制品(10),其中所述固体节肢弹性蛋白材料是具有分布在所述固体节肢弹性蛋白材料基质中的多个泡孔的发泡节肢弹性蛋白材料。

37. 根据权利要求36所述的鞋类制品(10),其中所述中底(14)包含所述发泡节肢弹性蛋白材料(S)的多个部分(414a、414b或414c),所述多个部分包括分布在所述固体节肢弹性蛋白材料(S)的相应的所述基质(M)中的不同大小的泡孔(C)。

38. 根据权利要求37所述的鞋类制品(10),其中所述不同大小的泡孔(C)使得所述发泡节肢弹性蛋白材料(S)的所述多个部分具有不同的相对密度。

39. 根据权利要求1所述的鞋类制品(10),其中所述中底(14)包括其中具有穿孔(96)的多个层,所述层被一起层压至所述固体节肢弹性蛋白材料中。

40. 根据权利要求1所述的鞋类制品(10),其中所述中底(14)是包括交联在一起的多个节肢弹性蛋白材料珠的闭孔固体节肢弹性蛋白材料。

41. 一种制作鞋类制品(10)的方法,包含:

将纯化的重组节肢弹性蛋白组合物置于具有交联溶液的模具中;

在所述交联溶液中孵育所述重组节肢弹性蛋白组合物以产生固体节肢弹性蛋白材料;

制作包括所述固体节肢弹性蛋白材料的至少一部分的中底(14);以及

将所述中底(14)与鞋面(12)组装在一起。

42. 根据权利要求41所述的制作鞋类制品(10)的方法,进一步包含:

在制作所述中底(14)之前,使所述固体节肢弹性蛋白材料经历溶剂交换过程,以基本上移除所述交联溶液,并将所述固体节肢弹性蛋白材料配置为包含交联的重组节肢弹性蛋白和极性非水溶剂的固体节肢弹性蛋白材料。

43. 根据权利要求42所述的制作鞋类制品(10)的方法,其中所述极性非水溶剂是甘油。

44. 根据权利要求41至43中任一项所述的用于制作鞋类制品(10)的方法,其中:

所述模具限定所述中底(14)的形状;并且

制作所述中底(14)包括从所述模具中移除所述固体节肢弹性蛋白材料,使得整个所述中底(14)是所述固体节肢弹性蛋白材料的。

45. 根据权利要求44所述的制作鞋类制品(10)的方法,其中所述中底(14)的所述形状被构造成对所述固体节肢弹性蛋白材料随后收缩约20%与约40%之间的范围进行补偿。

46. 根据权利要求44或45中任一项所述的制作鞋类制品(10)的方法,其中:

所述中底(14)的所述形状包括至少一个整体的地面接触特征;并且

所述方法不包括将外底(16)材料粘附在所述地面接触特征之上。

47. 根据权利要求41至46中任一项所述的制作鞋类制品(10)的方法,其中所述孵育在至少60℃的温度下进行至少15分钟、至少30分钟、至少45分钟、至少60分钟、至少90分钟或至少2小时。

48. 根据权利要求41至46中任一项所述的制作鞋类制品(10)的方法,其中所述纯化的重组节肢弹性蛋白材料是进一步包括发泡剂的溶液。

49. 根据权利要求48所述的制作鞋类制品(10)的方法,其中所述发泡剂包括过硫酸铵和黄原胶的混合物。

50. 根据权利要求48或49中任一项所述的制作鞋类制品(10)的方法,其中所述纯化的重组节肢弹性蛋白溶液进一步包含煅制二氧化硅和碳酸氢钠。

51. 根据权利要求48至50中任一项所述的制作鞋类制品(10)的方法,其中所述纯化的重组节肢弹性蛋白溶液在被置于所述模具中之前被涡旋并加热以促进其中气泡的形成。

52. 根据权利要求51所述的制作鞋类制品(10)的方法,其中在所述交联溶液中孵育所述重组节肢弹性蛋白组合物以产生固体节肢弹性蛋白材料会导致所述气泡在所述固体节肢弹性蛋白材料的基质内形成开孔。

53. 一种用于鞋类制品(10)的内底(20),包含:

固体节肢弹性蛋白材料,该固体节肢弹性蛋白材料包含限定所述内底(20)的至少一部分的交联的重组节肢弹性蛋白和极性非水溶剂。

54. 根据权利要求53所述的内底(20),其中所述内底(20)的包含所述固体节肢弹性蛋白材料的所述部分包括被暴露的脚支撑表面。

55. 根据权利要求54所述的内底(20),其中所述固体节肢弹性蛋白材料被模制在插入物或遮盖物中的一者之上。

56. 根据权利要求55所述的内底(20),其中所述内底(20)的包含所述固体节肢弹性蛋白材料的所述部分限定所述内底(20)的整体形状。

## 节肢弹性蛋白材料鞋类及制作方法

### 技术领域

[0001] 本公开大体涉及一种至少部分地使用包含交联的重组节肢弹性蛋白和极性非水溶剂的固体节肢弹性蛋白材料制作的鞋类。

### 背景技术

[0002] 由于其在弹性效率、压缩弹性模量、拉伸弹性模量、剪切模量、硬度、回弹和压缩形变方面的潜在特性，节肢弹性蛋白在产生材料方面越来越受关注。与石油系弹性体相比，节肢弹性蛋白具有许多独特的性质。特别是，节肢弹性蛋白是一种蛋白，并且因此可被生物降解，这使得它比石油系聚合物更环保。另外，节肢弹性蛋白是生物相容的，并且因此可用于涉及与人或动物接触的应用中。最后，重组节肢弹性蛋白的机械性质可通过改变蛋白序列、蛋白结构、分子间交联的量和处理变量来微调，以生产为特定应用领域设计的弹性体。

[0003] 作为石油系弹性体的替代物的经特别处理的固体节肢弹性蛋白材料的可用性使其特别适用于通常由此种弹性体制成或并入此种弹性体的商品和制品。在一个应用中，包括各种类型的运动鞋在内的鞋类以各种方式并入不同的弹性体。在共同未决的、共同转让的美国临时专利第62/700,197号中公开了具有期望的机械性质并适于大规模高效生产的节肢弹性蛋白组合物及其制作方法，该美国临时专利的全部公开内容通过引用并入本文。所需要的是适用于已经由或可由弹性体制成的鞋类的各个部分的固体节肢弹性蛋白材料，以及用于鞋类的此种部分的构型和利用节肢弹性蛋白的独特性质的其制作方法。

### 发明内容

[0004] 在本公开的至少一个方面中，一种鞋类制品包括鞋面和与鞋面耦接的中底。所述中底包括固体节肢弹性蛋白材料的至少一部分，所述材料包含交联的重组节肢弹性蛋白和极性非水溶剂。

[0005] 在各种实施例中，所述固体节肢弹性蛋白材料可以是限定类同于石油系弹性体的至少一种物理性质的弹性体。在一个示例中，所述石油系弹性体可以是乙基乙酸乙烯酯泡沫。

[0006] 在附加或替代实施例中，所述中底可限定至少一个被暴露的地面接触表面。所述至少一个被暴露的地面接触表面可位于中底的鞋跟区域或前脚区域中的一者中，并且可进一步不被外底覆盖。

[0007] 在各种实施例中，鞋类制品可以是运动鞋，所述运动鞋进一步包括钳帮板，所述鞋面与钳帮板粘附在一起以限定内部脚接纳腔，并且中底与和钳帮板相对的鞋面耦接。在另一个实施例中，鞋类制品可以是凉鞋，并且鞋面可包括一个或多个条带并限定至少一个开放区域。

[0008] 在至少另一方面中，一种制作鞋类制品的方法包括：将纯化的重组节肢弹性蛋白组合物置于具有交联溶液的模具中，在交联溶液中孵育重组节肢弹性蛋白组合物以产生固体节肢弹性蛋白材料，制作包括固体节肢弹性蛋白材料的至少一部分的中底，以及将中底

与鞋面组装在一起。在各种实施例中，所述方法可进一步包含：在制作所述中底之前，使所述固体节肢弹性蛋白材料经历溶剂交换过程，以基本上移除交联溶液，并将所述固体节肢弹性蛋白材料配置为包含交联的重组节肢弹性蛋白和极性非水溶剂的固体节肢弹性蛋白材料。

[0009] 在至少另一个方面中，一种用于鞋类制品的内底包括固体节肢弹性蛋白材料，所述固体节肢弹性蛋白材料包含限定所述内底的至少一部分的交联的重组节肢弹性蛋白和极性非水溶剂。在实施例中，所述内底的包含所述固体节肢弹性蛋白材料的所述部分可包括被暴露的脚支撑表面。附加地或作为另一选择，所述内底的包含所述固体节肢弹性蛋白材料的所述部分可限定所述内底的整体形状。

[0010] 通过研究以下说明书、权利要求和附图，本领域技术人员将进一步理解本发明装置的这些和其他特征、优点和目的。

## 附图说明

[0011] 结合附图来阅读，将更好地理解本发明的前述发明内容以及下面的详细描述。出于说明的目的，在附图中示出本公开的某些方面。然而，应该理解，本公开不限于所示的精确布置和手段。附图未必按比例绘制。为了清楚和简明起见，本发明的某些特征可能在比例上被放大或以示意形式示出。

[0012] 在附图中：

[0013] 图1是根据本公开方面的运动鞋的正面透视图；

[0014] 图2是运动鞋的正面透视分解图；

[0015] 图3是运动鞋的中底的正面透视分解图；

[0016] 图4是由发泡节肢弹性蛋白材料形成的两个样品的正面透视图；

[0017] 图5A和图5B是由固体节肢弹性蛋白材料形成的层压穿孔结构的分解透视图和顶部正视图；

[0018] 图6是由固体节肢弹性蛋白材料形成的层压穿孔结构的另一个示例的顶部正视图；

[0019] 图7A和图7B是由固体节肢弹性蛋白材料形成的层压穿孔结构的另一个示例的分解透视图和顶部正视图；

[0020] 图8是根据本公开另一方面的运动鞋的正面透视图；

[0021] 图9是运动鞋的正面透视分解图；

[0022] 图10是运动鞋的底部透视图；

[0023] 图11是根据本公开方面的凉鞋的正面透视图；

[0024] 图12是根据本公开方面的替代凉鞋的正面透视图；

[0025] 图13是根据本公开另一方面的运动鞋的正面透视图；

[0026] 图14是运动鞋的正面透视分解图；和

[0027] 图15是运动鞋的一部分的底部透视图。

## 具体实施方式

[0028] 本发明的各种实施例的细节在下面的描述中阐述。根据本描述和附图以及权利要

求,本发明的其他特征、目的和优点将是显而易见的。

[0029] 定义

[0030] 除非另有定义,否则本文所用的所有技术和科学术语具有与本公开所属领域的普通技术人员所通常理解相同的含义。

[0031] 除非本文另有说明或者与上下文明显矛盾,否则本文所用的术语“一(a及an)”和“该”以及类似指称是指单数和复数两者。

[0032] 术语“约”、“近似”或“类似于”意指在由本领域普通技术人员确定的特定值的可接受误差范围内,这可部分取决于如何测量或确定所述值,或者取决于测量系统的限制。应理解的是,下面描述的所有范围和数量都是近似值,并且不旨在限制本发明。当使用范围和数字时,这些可以是近似的,以包括统计范围或者测量误差或变化。例如,在一些实施例中,测量值可以是正或负10%。

[0033] 氨基酸可通过其单字母代码或其三字母代码来提到。单字母代码、氨基酸名称和三字母代码如下:G-甘氨酸(Gly)、P-脯氨酸(Pro)、A-丙氨酸(Ala)、V-缬氨酸(Val)、L-亮氨酸(Leu)、I-异亮氨酸(Ile)、M-蛋氨酸(Met)、C-半胱氨酸(Cys)、F-苯丙氨酸(Phe)、Y-酪氨酸(Tyr)、W-色氨酸(Trp)、H-组氨酸(His)、K-赖氨酸(Lys)、R-精氨酸(Arg)、Q-谷氨酰胺(Gln)、N-天冬酰胺(Asn)、E-谷氨酸(Glu)、D-天冬氨酸(Asp)、S-丝氨酸(Ser)、T-苏氨酸(Thr)。

[0034] 术语“包括(including、includes)”、“具有(having、has)”、“带有”或其变体旨在以类似于术语“包含”的方式包括在内。

[0035] 本文所用的术语“微生物”是指微有机体,并且是指单细胞有机体。本文所用的术语包括所有细菌、所有古细菌、单细胞原生动物、单细胞动物、单细胞植物、单细胞真菌、单细胞藻类、所有原生动物和所有藻物界。

[0036] 本文所用的术语“天然的”是指本质上以其自然、未修饰状态所见的组合物。

[0037] 术语“任选的”或“任选地”意指特征或结构可能存在或可能不存在,或者事件或情况可能发生或可能不发生,并且该描述包括特定特征或结构存在的实例和特征或结构不存在的实例,或者事件或情况发生的实例和事件或情况不发生的实例。

[0038] 本文所用的术语“分泌部分”是指与细胞产生的总节肢弹性蛋白相比,从细胞分泌的重组节肢弹性蛋白的部分。

[0039] 本文所用的术语“分泌信号”是指当融合至多肽时介导该多肽从细胞中分泌的短肽。

[0040] 本文所用的术语“分泌型节肢弹性蛋白编码序列”是指编码本文所提供的节肢弹性蛋白的核苷酸序列,该节肢弹性蛋白在其N末端与分泌信号融合,并任选地在其C末端与标签肽或多肽融合。

[0041] 本文关于多肽(例如,节肢弹性蛋白)所用的术语“重组”是指在重组宿主细胞中产生的多肽,或指由重组核酸合成的多肽。

[0042] 本文所用的术语“重组宿主细胞”是指包含重组核酸的宿主细胞。

[0043] 本文所用的术语“重组核酸”是指从其天然存在的环境中移除的核酸,或者当其在自然状态下中发现时不与邻接或靠近核酸的全部或部分核酸相关联的核酸,或者与在自然状态下不与其连接的核酸可操作连接的核酸、或在自然状态下不存在的核酸、或含有在自

然状态下不存在于所述核酸中的修饰(例如,人工(例如,通过人类干预)引入的插入、缺失或点突变)的核酸或在异源位点整合至染色体中的核酸。所述术语包括克隆的DNA分离物和包含化学合成的核苷酸类似物的核酸。

[0044] 本文所用的术语“载体”是指能够运输已与其连接的另一种核酸的核酸分子。一种类型的载体是“质粒”，其通常是指可以连接额外的DNA片段的环状双链DNA环，但也包括线性双链分子，诸如由聚合酶链反应(PCR)扩增或用限制性酶处理环状质粒产生的分子。其他载体包括噬菌体、粘粒、细菌人工染色体(BAC)和酵母人工染色体(YAC)。另一种类型的载体是病毒载体，其中额外的DNA片段可连接至病毒基因组中。某些载体能够在其被引入的细胞中自主复制(例如，具有在细胞中起作用的复制起点的载体)。其他载体可在引入细胞时整合至细胞基因组中，并且从而与细胞基因组一起复制。

[0045] 本文关于氨基酸或核酸序列所用的术语“重复序列”是指在多核苷酸或多肽中多次出现的子序列(例如，串联序列)。多核苷酸或多肽可具有重复序列的直接重复而没有任何插入序列，或者可具有带有插入序列的重复序列的非连续重复。本文关于氨基酸或核酸序列所用的术语“准重复序列”是跨越多核苷酸或多肽不精确重复的子序列(即，其中准重复子序列的某一部分在准重复序列之间是可变的)。重复多肽和DNA分子(或部分多肽或DNA分子)可由重复子序列(即，精确重复序列)或准重复子序列(即，不精确重复序列)构成。

[0046] 本文所用的术语“天然节肢弹性蛋白”是指由昆虫产生的弹性多肽或蛋白。天然节肢弹性蛋白的非限制性示例的GenBank登录号包括下列NCBI序列号：XP 002034179(塞舌尔果蝇)、NP 995860(黑腹果蝇)、NP 611157(黑腹果蝇)、Q9V7U0(黑腹果蝇)、AAS64829、AAF57953(黑腹果蝇)、EGI57805、AEQ49438、XP003399675、AEQ49434、AEQ49437、XP 012058333、XP 006563165、XP 011184157、XP 001843145、XP 015011737、XP 008209097、XP 001605137、XP 002428637、XP 011165933、NP 001182329、XP 014220291和ADM26717。

[0047] 本文所用的术语“修饰的”是指组成不同于天然蛋白或多肽序列的蛋白或多肽序列，其中功能性质保持在天然蛋白或多肽性质的10%以内。在一些实施例中，修饰的蛋白或多肽与天然蛋白或多肽之间的差异可在一级序列中(例如，一个或多个氨基酸被移除、插入或取代)或翻译后修饰(例如，糖基化、磷酸化)。氨基酸缺失是指从蛋白中移除一个或多个氨基酸。氨基酸插入是指在蛋白或多肽中引入一个或多个氨基酸残基。氨基酸插入可包含N末端和/或C末端融合以及单个或多个氨基酸的序列内插入。氨基酸取代包括非保守的或保守的取代，其中保守的氨基酸取代表在本领域中是众所周知的(例如参见Creighton (1984) Proteins. W.H.Freeman and Company编辑)。在一些实施例中，修饰的蛋白或多肽和天然蛋白或多肽氨基酸或核苷酸序列的同一性是氨基酸或核苷酸碱基的至少60%、至少65%、至少70%、至少75%、至少80%、至少85%、至少90%、至少95%或至少98%。

[0048] 本文所用的术语“截短的”是指长度比天然蛋白或多肽短的蛋白或多肽序列。在一些实施例中，截短的蛋白或多肽可大于天然蛋白或多肽长度的10%、或大于20%、或大于30%、或大于40%、或大于50%、或大于60%、或大于70%、或大于80%、或大于90%。

[0049] 本文在提及多肽、核酸或其片段时所用的术语“同源物”或“基本上相似性”指示当与具有另一个氨基酸或核酸(或其互补链)的适当氨基酸或核苷酸插入或缺失最佳比对时，氨基酸或核苷酸序列同一性为至少60%、至少65%、至少70%、至少75%、至少80%、至少

85%、至少90%、至少95%、或至少98%的氨基酸或核苷酸碱基,如通过任何众所周知的序列同一性算法(诸如以上讨论的FASTA、BLAST或Gap)测量的。

[0050] 本文所用的术语“节肢弹性蛋白”是指能够交联形成弹性体的蛋白或多肽,其中蛋白或多肽是天然节肢弹性蛋白,或修饰的天然节肢弹性蛋白,或被截短的天然节肢弹性蛋白。本发明的节肢弹性蛋白优选为重组节肢弹性蛋白。在一些实施例中,重组节肢弹性蛋白包含从宿主细胞中异源表达和分泌的天然的或修饰的(例如,截短的或串联的)编码节肢弹性蛋白或节肢弹性蛋白片段(例如,从昆虫中分离出来)的核苷酸序列。在优选的实施例中,分泌的重组节肢弹性蛋白是从宿主细胞的细胞外的溶液中收集的。

[0051] 本文所用的术语“弹性体”是指具有粘弹性和典型的弱分子间力的聚合物(分子之间的共价交联除外,如果它们存在的话)。粘弹性是材料在经历变形时表现出粘性特性和弹性特性两者并且因此表现出时间相依性应变的材料性质。弹性与有序固体中沿晶面的键拉伸相关联,并且粘性是原子或分子在非晶材料中扩散的结果。因此,与其他材料相比,粘弹性的弹性体通常具有低杨氏模量和高破坏应变。由于材料的粘性组分,粘弹性材料在施加载荷然后移除时会耗散能量。这种现象被观察为粘弹性材料的应力-应变曲线中的滞后现象。当施加载荷时,存在特殊的应力-应变曲线,并且当载荷被移除时,不装载时的应力-应变曲线不同于装载期间的曲线。耗散的能量是装载曲线和不装载曲线之间的面积。

[0052] 本文所用的术语“非水”是指主要包含一种或多种非水化合物的溶剂。这包括已经历与溶剂的溶剂交换过程的组合物,该过程导致作为溶剂存在的水的比例整体降低,即,水已经被作为溶剂的非水分子所取代。在一些实施例中,非水溶剂是包含少于50%的水的溶剂。本文中关于用于交联的节肢弹性蛋白组合物的溶剂所用的极性非水溶剂是指能够溶解节肢弹性蛋白的任何非水溶剂。

[0053] 本文所用的术语“耦接”(以其所有形式:耦接、正耦接、已耦接等)通常意指两个部件直接或间接地相接合。此种接合本质上可以是固定的,或者本质上可移动的。此种接合可通过两个部件和任何额外的中间构件来实现,以彼此或与所述两个部件一体形成为单个整体(例如,鞋面可直接或通过位于其之间的中底耦接至鞋外底)。除非另有说明,否则此种接合本质上可以是永久的,或者本质上可以是可移除的或可释放的。

[0054] 除非本文中另有说明,否则本文中的值范围的叙述仅旨在作为单独提及包含性地落在该范围内的每个单独值的速记方法,并且每个单独值被并入本说明书中,如同其在本文中被单独叙述一样。

[0055] 当参考附图时,应当理解的是,所描绘的制品可采取各种替代取向,除非作出相反的明确说明。还应当理解,附图中示出的以及以下说明书中描述的具体制品、部件和过程仅仅是所附权利要求中定义的概念的示例。因此,除非权利要求另有明确声明,否则与本文公开的实施例相关的特定尺寸和其他物理特性不应被认为是限制性的。各种实施例的细节在下面的描述中阐述。根据描述,其他特征、目的和优点将是显而易见的。除非本文另有定义,否则所用的科学和技术术语应具有本领域普通技术人员通常理解的含义。此外,除非上下文另有要求,否则单数术语应包括复数,并且复数术语应包括单数。除非上下文另有规定,否则术语“一(a及an)”包括复数指称。通常,接合本文描述的生物化学、酶学、分子和细胞生物学、微生物学、遗传学以及蛋白和核酸化学和杂交使用的命名法和其技术是本领域众所周知和常用的。

[0056] 下面描述示例性方法和材料,但也可使用与本文描述的方法和材料相似或等同的方法和材料,并且对于本领域技术人员来说将是显而易见的。本文提及的所有出版物和其他参考文献通过引用全文并入本文。如果发生冲突,则以本说明书(包括定义)为准。材料、方法和实例仅是说明性的而非旨在限制。

[0057] 参考图1所示的实施例,附图标记10通常标示鞋类制品,特别是运动鞋形式的鞋类制品。运动鞋10包括鞋面12和与鞋面12粘附在一起的中底14。中底14包括由节肢弹性蛋白材料形成的至少一部分,该材料包含交联的重组节肢弹性蛋白固体和极性非水溶剂。

[0058] 重组节肢弹性蛋白材料和生产方法

[0059] 本文提供包含重组节肢弹性蛋白的一般组合物以及它们的生产方法的概述,并且除非另有说明,否则它们在可使用重组节肢弹性蛋白(包括下面描述的那些)的各种最终产品中可为常见的。这些组合物和方法通常类似于以上所参考的'197申请中描述的那些。在这方面,其中描述了关于推进本公开的组合物和方法的各个方面的示例和细节。

[0060] 与石油系弹性体相比,节肢弹性蛋白具有许多独特的性质。最值得注意的是,至少在其许多天然存在的应用中,节肢弹性蛋白具有极高的弹性效率(即,恢复力),其中很少输入变形的能量作为热量损失。节肢弹性蛋白的其他期望性质涉及例如节肢弹性蛋白的压缩弹性模量、拉伸弹性模量、剪切模量、硬度、回弹和压缩形变。此外,节肢弹性蛋白是一种蛋白,并且因此可被生物降解,这使得它比石油系聚合物更环保。另外,节肢弹性蛋白是生物相容的,并且因此可用于涉及与人或动物接触的应用中。最后,重组节肢弹性蛋白的机械性质可通过改变蛋白序列、蛋白结构、分子间交联的量和处理变量来微调,以生产为特定应用领域设计的弹性体。

[0061] 本文描述了具有各种机械性质的各种交联的节肢弹性蛋白组合物及其生产方法。本文还提供了使节肢弹性蛋白组合物交联以形成交联的节肢弹性蛋白固体的各种示例的方法,并且与以前的方法相比,该方法可大批量进行,并且很少或没有因交联反应留下的杂质而导致降解。在一些示例中,交联反应包含将节肢弹性蛋白暴露于过硫酸盐(诸如过硫酸铵)。可施加热以引发过硫酸盐催化的交联反应。在一些示例中,交联发生在容器或模具中,使得获得的重组节肢弹性蛋白组合物具有特定的形状或形式,如下面讨论和图中所示的各种实际示例中所讨论的。

[0062] 本文提供的交联的节肢弹性蛋白固体组合物还包括包含极性非水溶剂的交联的节肢弹性蛋白组合物,以提供关于弹性模量、硬度、最大弹性压缩载荷、恢复力、材料寿命/疲劳等的选定机械性质,这些性质被确定为适用于某些应用,包括在鞋类的示例中,如下所讨论的。在一些实施例中,该组合物通过与节肢弹性蛋白组合物进行溶剂交换以用非水溶剂代替水溶剂来制备。在其他应用中,可进行溶剂交换,以用溶剂代替交联溶液或溶剂,所用溶剂是根据其对最终产品的性质(包括抗降解性)来选择的,而这种性质是交联溶液可能无法实现的。能够与交联的节肢弹性蛋白进行溶剂交换的溶剂包括以其非交联形式溶解节肢弹性蛋白的溶剂。

[0063] 在一些示例中,非水溶剂是非挥发性的、水溶性的或极性的。在一些实施例中,溶剂的分子量为约100或更低。在另外的示例中,极性非水溶剂包含与水混合或用作纯溶液的非挥发性水混溶性溶剂,诸如各种分子量为400至1百万的丙二醇、甘油、乙二醇、聚乙二醇。在另一个示例中,极性非水溶剂可包含B)作为纯溶液或与水混合的离子液体(比率为70:

30IL:水至30:70IL:水),诸如1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑溴化物。值得注意的是,当与水以1:1混合时,1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐不仅溶解20重量%的节肢弹性蛋白,而且当与水混合时,交联反应也可在此溶剂中进行。由于离子液体的吸湿性,此溶液不会随时间脱水。具有其他极性非水溶剂的节肢弹性蛋白材料的示例是可能的,其额外的示例在'197申请中给出。

[0064] 节肢弹性蛋白组合物

[0065] 天然节肢弹性蛋白的示例可含有包含多个重复单元的N末端A结构域,该重复单元包含共有氨基酸序列YGXP(“A重复序列”),其中X是任何氨基酸;几丁质结合型RR-2(C)结构域;和包含多个重复单元的C末端B结构域,该重复单元包含共有氨基酸序列UYZXZ(“B重复序列”),其中U是甘氨酸或丝氨酸;Z是丝氨酸、甘氨酸、精氨酸或脯氨酸;并且X是任何氨基酸。并非所有天然存在的节肢弹性蛋白都具有A结构域、C结构域和B结构域。由各种昆虫产生的天然节肢弹性蛋白通常在A结构域和/或B结构域内具有不精确的重复序列(即,准重复序列),在准重复序列之间具有一些氨基酸变化。根据本公开的重组节肢弹性蛋白的各种示例可类似地包含在氨基酸和残基的各种共有基序序列中的一个或多个A重复序列和一个或多个B重复序列,在以上并入的'197申请中有更详细的描述。另外,重组节肢弹性蛋白的一些示例包含一个或多个A重复序列、一个或多个B重复序列和/或一个或多个C结构域。在另外的示例中,重组节肢弹性蛋白包含:一个或多个A重复序列或一个或多个B重复序列,但不是两者都有;一个或多个A重复序列但不是B重复序列或C结构域;一个或多个B重复序列,但不是A重复序列或C结构域。在重组节肢弹性蛋白包含C结构域的示例中,C结构域可以位于A重复序列或B重复序列的N末端或C末端上,或者位于A重复序列和B重复序列之间。重组节肢弹性蛋白的一些示例可进一步包含额外的含有氨基酸的序列,该序列可位于A重复序列或B重复序列的N末端侧上。

[0066] 在一些示例中,重组节肢弹性蛋白是在非天然环境中表达的全长天然节肢弹性蛋白。在一些实施例中,重组节肢弹性蛋白包含天然节肢弹性蛋白的截短版本。在一些实施例中,截短的天然节肢弹性蛋白包含至少一个A重复序列。在一些实施例中,截短的天然节肢弹性蛋白包含至少一个B重复序列。在上面参考的'197申请中提供全长和截短的天然节肢弹性蛋白的非限制性示例。在一些示例中,重组节肢弹性蛋白是以非天然方式交联(例如,或多或少的交联,经由不同氨基酸残基进行的交联)的全长或截短的天然节肢弹性蛋白。在一些示例中,重组节肢弹性蛋白是被不同程度截短的修饰的全长节肢弹性蛋白或天然节肢弹性蛋白。

[0067] 在一些示例中,修饰的节肢弹性蛋白在翻译后修饰的(例如,糖基化、磷酸化)氨基酸残基上不同于全长或截短的天然节肢弹性蛋白,使得修饰的节肢弹性蛋白相比于全长或截短的天然节肢弹性蛋白具有一个或多个不同的位置和/或不同的量和/或不同类型的翻译后修饰。在一些实施例中,修饰的节肢弹性蛋白在参与交联的氨基酸残基上不同于全长或截短的天然节肢弹性蛋白,使得修饰的节肢弹性蛋白与全长或截短的天然节肢弹性蛋白相比,具有参与交联的一个或多个不同的位置和/或不同的量和/或不同类型的氨基酸。在一些此种实施例中,修饰的节肢弹性蛋白在以下方面不同于全长或截短的天然节肢弹性蛋白:包含一个或多个额外的或更少的酪氨酸残基、一个或多个额外的或更少的赖氨酸残基、和/或一个或多个额外的或更少的半胱氨酸残基。

[0068] 在一些示例中，重组节肢弹性蛋白包含串联的天然或截短的天然节肢弹性蛋白或串联的修饰的节肢弹性蛋白。在一些示例中，串联的天然或截短的天然节肢弹性蛋白或串联的修饰的节肢弹性蛋白包含至少2个A重复序列(例如，2、3、4、5、6、7、8、9、10或更多)。在一些实施例中，串联的截短的天然节肢弹性蛋白或串联的修饰的节肢弹性蛋白包含至少2个B重复序列(例如，2、3、4、5、6、7、8、9、10或更多)。

[0069] 交联

[0070] 在一些实施例中，重组节肢弹性蛋白可根据各种方法交联以获得特定的重组节肢弹性蛋白组合物。在具有交联剂的期望溶剂中的重组节肢弹性蛋白可填充至模具中，以在交联后实现期望形状的所得固体。所得重组节肢弹性蛋白固体的示例在图1至图15中，并在下面进一步讨论。

[0071] 在各种示例中，交联可经由酪氨酸残基来实现，以在节肢弹性蛋白中产生二和三酪氨酸交联，从而形成节肢弹性蛋白固体。在其他示例中，交联可经由赖氨酸残基来实现。在一些示例中，交联可经由半胱氨酸残基来实现。在一些示例中，交联可采用转谷氨酰胺酶或聚乙二醇(PEG)。在其他示例中，重组节肢弹性蛋白可经由酶促交联(例如，使用辣根过氧化物酶)进行交联。虽然此种方法可使大量节肢弹性蛋白溶液高效地交联，但所得交联产物包含共价并入在交联的节肢弹性蛋白固体中的活性酶。这可能产生自由基链式反应，如果残留在所得节肢弹性蛋白固体中，可能导致节肢弹性蛋白的蛋白主链的降解。在其他示例中，重组节肢弹性蛋白可经由光化学交联进行交联，但此种交联对于需要在整个模具中进行光活化的反应可能不是高效的。

[0072] '197申请中公开了额外的交联化学的示例，该交联化学可防止降解并使具有某些机械性质的固体物质更适合某些能量吸收量和形式很重要的应用。在一些此种示例中，重组节肢弹性蛋白可经由包含过硫酸铵(不同浓度)的溶剂和施加热(例如，在约80°C的温度下孵育约2.5小时，其中提供热和孵育温度的其他示例)来交联。在一些示例中，可使用其他过硫酸盐。

[0073] 溶剂交换的节肢弹性蛋白固体

[0074] 交联的节肢弹性蛋白可在水性溶剂中形成，得到具有低硬度和弹性模量，从而不太适合需要能量吸收和刚度的某些应用的组合物。在一些示例中，可对交联的节肢弹性蛋白组合物进行溶剂交换，以用极性非水溶剂来替换水溶剂，从而提供期望的材料性质。如上所讨论，极性非水溶剂可包括与水混合或用作纯溶液的非挥发性水混溶性溶剂，诸如各种分子量为400至1百万的丙二醇、甘油、乙二醇、聚乙二醇。在另一个示例中，极性非水溶剂可包含作为纯溶液或与水混合的离子液体(比率为70:30IL:水至30:70IL:水)，诸如1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑溴化物。还如上所讨论，当与水以1:1混合时，1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐不仅溶解20重量%的节肢弹性蛋白，而且当与水混合时，交联反应也可在此溶剂中进行。由于离子液体的吸湿性和低蒸气压力，此溶液不会随时间脱水。如本文所述，交联的节肢弹性蛋白组合物的材料性质(包括弹性模量、硬度、最大弹性压缩载荷、恢复力和材料寿命/疲劳)可使用溶剂交换来微调。能够与交联的节肢弹性蛋白进行溶剂交换的溶剂包括以其非交联形式溶解节肢弹性蛋白的溶剂。另外，如下文进一步讨论的，低蒸气压力溶剂与水的交换也会增加节肢弹性蛋白材料保持弹性的持续时间，这是因为节肢弹性蛋白依靠一定程度的水合作用来保持弹性。水性溶剂将在相对短的持续时间内蒸发，使得

节肢弹性蛋白变成硬固体。极性非水溶剂更耐蒸发,从而限制其对所得节肢弹性蛋白材料的影响。

[0075] 在一些示例中,用极性非水溶剂替换节肢弹性蛋白的水性溶剂的溶剂交换可在存在热的情况下进行,例如在约60°C的温度下进行。在一些实施例中,溶剂交换过程在含有相对于节肢弹性蛋白固体为至少1倍、至少2倍、至少5倍、至少10倍或至少20倍体积的交换溶剂的溶液中进行。在一些实施例中,溶剂交换进行至少1小时、至少2小时、至少4小时、至少8小时、至少16小时、至少24小时或至少48小时。在一些示例中,甘油、丙二醇、乙二醇或DMSO被用作交联的节肢弹性蛋白固体组合物的交换溶剂。

[0076] 在一些示例中,可选择交换溶剂的选择和使用的浓度,以从溶剂设计中获得期望的可微调机械性质,诸如刚度、耐磨性等。这可根据期望的应用(例如,鞋外层、高尔夫球等)来选择。此外,与水系交联的节肢弹性蛋白固体相比,通过上述溶剂交换过程且在非水溶剂中形成的交联的节肢弹性蛋白组合物的示例在室温下可以长时间稳定。另外,与非水溶剂系节肢弹性蛋白固体相比,水系节肢弹性蛋白固体可表现出较低的材料强度。此外,本文讨论的重组节肢弹性蛋白组合物在水性溶剂中的弹性模量可大于交联的重组节肢弹性蛋白。

[0077] 在一些实施方式中,本文所述的交联的节肢弹性蛋白组合物可具有50或更高、40或更高、30或更高、20或更高、10或更高、10至50、40、30或20;20至50、40或30;30至50或40;或者40至50的肖氏00硬度(其可根据ASTM D2240测量)。在另外的示例中,重组节肢弹性蛋白组合物可具有至少10的硬度(经由ASTM D2240使用肖氏00硬度计测量)或约10至约50的硬度(经由ASTM D2240使用肖氏00硬度计测量)。

[0078] 在另外的示例中,本文所述的重组节肢弹性蛋白组合物可表现出约40%至约60%的回弹恢复力(通过ASTM D7121测量)。在另外的示例中,本文所述的重组节肢弹性蛋白组合物可表现出在25%下约6psi至约8psi的压缩应力(通过ASTM D575测量)。在另外的示例中,本文所述的重组节肢弹性蛋白组合物在低于2kN的压缩力下可能不会经历弹性至塑性的转变(通过Zwick压缩测试测量)。

[0079] 根据上述获得的各种特定节肢弹性蛋白组合物的固体材料性质(诸如恢复力、压缩弹性模量、拉伸弹性模量、剪切模量、断裂伸长率、最大拉伸强度、硬度、刚度和回弹)可基于所使用的溶剂和如何进行溶剂交换来微调。还可调整节肢弹性蛋白固体中的节肢弹性蛋白的浓度和作为总节肢弹性蛋白一部分的全长节肢弹性蛋白的量,以影响交联的节肢弹性蛋白固体组合物的材料性质。在各种示例中,用极性非水系节肢弹性蛋白组合物(即,在极性非水溶剂中交联的节肢弹性蛋白组合物)替换水系节肢弹性蛋白组合物(即,在水性溶剂中交联的节肢弹性蛋白组合物)的溶剂交换如本文所述可产生具有类似恢复力和类似弹性的更坚硬的材料。

[0080] 发泡节肢弹性蛋白固体

[0081] 在一些实施例中,重组节肢弹性蛋白组合物是泡沫材料。在一些实施例中,一种制备重组节肢弹性蛋白泡沫的方法包含:在水性溶剂中提供交联的重组节肢弹性蛋白固体组合物;用极性非水溶剂交换所述水性溶剂;以及将一个或多个气泡引入交联的重组节肢弹性蛋白固体组合物。本文中可使用本领域已知的任何引入气泡的方法。例如,引入气泡的方法包括但不限于涡流、混合、添加酵母和化学反应。在一些实施例中,引入一个或多个气泡可在提供交联的重组节肢弹性蛋白固体组合物的同时进行。在一些实施例中,引入一个或

多个气泡可在提供交联的重组节肢弹性蛋白固体组合物之后进行。

[0082] 起泡剂通常被引入至聚合物材料中,以两种方式中的一种制作聚合物泡沫。根据一种技术,将化学起泡剂与聚合物混合。化学起泡剂在聚合物材料中经历化学反应,通常在聚合物熔融的条件下进行,导致气体的形成。化学起泡剂通常是在特定温度下分解并释放出气体(诸如氮气、二氧化碳或一氧化碳)的低分子量有机化合物。

[0083] 示例性化学起泡剂包括但不限于碳酸氢钠、碳酸氢钾、铵、偶氮二甲酰胺、异氰酸酯、肼、异丙醇、5-苯基四唑、三唑、4,4'氧双(苯磺酰肼)(OBSh)、三肼基三嗪(THT)、磷酸氢盐、酒石酸、柠檬酸和甲苯磺酰基氨基脲(TSS)。

[0084] 在一些实施例中,发泡剂、增稠剂和/或硬化剂被添加至重组节肢弹性蛋白固体中。示例性发泡剂包括但不限于黄原胶、十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸铵、牛血清白蛋白。示例性增稠剂包括但不限于煅制二氧化硅和黄原胶。示例性硬化剂包括但不限于脂族多胺、脂肪聚酰胺、芳族多胺硬化剂、酸酐硬化剂、三氟化硼硬化剂和固化剂(双氰胺)。

[0085] 根据另一种技术,将物理起泡剂,即在环境条件下为气体的流体注入熔融聚合物流中以形成混合物。使混合物经受压降,导致起泡剂膨胀并在聚合物中形成气泡(泡孔)。在一些实施例中,所需压力为约500psi至约2000psi,例如约600psi至约1000psi、约700psi至约1500psi、以及约800psi至约2000psi。在一些实施例中,所需压力为约500psi。

[0086] 示例性物理起泡剂包括但不限于含氯氟烃(CFC)、溶解的氮、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、Ar、戊烷、异戊烷、己烷、二氯甲烷和二氯四氟乙烷。

#### [0087] 机械性质

[0088] 与包含交联的节肢弹性蛋白的组合物相比,可通过本公开得到的节肢弹性蛋白组合物的另外的示例可具有不同的性质。在一些示例中,本文提供的组合物与合成弹性或弹性体材料(包括各种泡沫等)相比可具有类似的性质。此种性质的非限制性示例包括恢复力、压缩弹性模量、拉伸弹性模量、剪切模量、硬度、回弹和压缩形变。可被修饰以获得具有特定机械性质的组合物的参数包括例如重组节肢弹性蛋白的长度和/或序列、重组节肢弹性蛋白翻译后修饰的程度和/或类型、重组节肢弹性蛋白交联的程度和/或类型以及交联的节肢弹性蛋白组合物的溶剂性质。

[0089] 机械性质(诸如最大拉伸强度、压缩弹性模量、拉伸弹性模量、剪切模量、断裂伸长率和恢复力)可使用对弹性体样品进行应力-应变测量的许多不同类型的拉伸和压缩系统进行测量。在'197申请中描述了用于测试这些性质的各种可能的过程和方法,以及根据本公开可以得到的节肢弹性蛋白化合物的各种值。

[0090] 本文提供的组合物具有多种用途,包括但不限于在航空航天、汽车、运动器材、隔振、鞋类和服装等方面的应用。这些类别中的一些应用被列为非限制性示例。由于期望的弹性效率,节肢弹性蛋白可用作能量存储装置(例如,橡皮筋)以用于存储和回收机械能量。汽车悬架系统可通过应用节肢弹性蛋白衬套来改进,以便在高速通过颠簸路面和坑洼路面时保持轮胎与路面的更多接触。此外,具有不同微调的机械性质的节肢弹性蛋白还存在许多运动器材应用,包括高尔夫球、网球拍握把、高尔夫球杆握把和乒乓球拍。

[0091] 由于本文提供的节肢弹性蛋白组合物的独特性质,特别感兴趣的应用是鞋类。作为内底或中底,节肢弹性蛋白可通过缓冲脚撞击并从所述脚撞击恢复更多的能量作为前进动力来提高鞋的舒适性和生物效率。作为中底,节肢弹性蛋白可构成整个中底或者包封在

另一种材料中以补充其性质(例如,耐磨或抗磨材料,或为牵引而微调的材料)。节肢弹性蛋白中底还可含有多种具有不同微调的机械性质的节肢弹性蛋白材料,这些材料协同工作以提供增强的性能(例如,更软的鞋跟撞击区域和更坚固的足弓支撑),如下文进一步讨论的。

[0092] 载体、宿主细胞和发酵

[0093] 如在'197申请中进一步公开的,包含公开载体的重组宿主细胞可用于发酵以产生节肢弹性蛋白,包括根据以上所讨论的各种序列的那些。在一些示例中,所提供的载体包含分泌型节肢弹性蛋白编码序列,其编码节肢弹性蛋白多肽,该节肢弹性蛋白多肽在其N末端与分泌信号融合,并任选地在其C末端与标签肽或多肽融合。在一些示例中,载体包含分泌型节肢弹性蛋白编码序列,该序列针对在特定宿主细胞中的表达进行了密码子优化。

[0094] 如在'197申请中进一步讨论的,合适的分泌信号是介导本文提供的重组宿主细胞中的多肽分泌的分泌信号。由分泌型节肢弹性蛋白编码序列编码的节肢弹性蛋白可进一步融合至标签肽或多肽。在一些示例中,载体包含单个分泌型节肢弹性蛋白编码序列,而在其他示例中,载体包含2个或更多个(例如,3、4或5)分泌型节肢弹性蛋白编码序列。分泌型节肢弹性蛋白编码序列可以是相同的。作为另一选择,分泌型节肢弹性蛋白编码序列中的至少两个不相同。当分泌型节肢弹性蛋白编码序列中的至少2个不相同时,该至少2个分泌型节肢弹性蛋白编码序列在节肢弹性蛋白和/或分泌信号和/或它们编码的任选标签肽或多肽方面可彼此不同。

[0095] 在一些示例中,载体包含可操作地连接至分泌型节肢弹性蛋白编码序列的启动子,使得它们驱动分泌型节肢弹性蛋白编码序列的表达。在其他示例中,载体包含可操作地连接至分泌型节肢弹性蛋白编码序列的终止子,使得它们实现分泌型节肢弹性蛋白编码序列转录的终止。在载体包含2个或更多个节肢弹性蛋白编码序列的示例中,该2个或更多个节肢弹性蛋白编码序列可以可操作地连接至相同的启动子和/或终止子,或者连接至2个或更多个不同的启动子和/或终止子。

[0096] 所提供的载体可进一步包含适于载体在重组宿主细胞中繁殖的元素。此种元素的非限制性示例包括复制和选择标记物(例如,抗生素抗性基因、营养缺陷型标记物)的细菌来源。复制和选择标记物的细菌来源是本领域已知的。在一些实施例中,选择标记物是药物抗性标记物。药物抗性制造者使细胞能够对外源添加的药物解毒,否则这些药物会杀死细胞。

[0097] 本公开的载体可进一步包含靶向序列,该靶向序列将分泌型节肢弹性蛋白编码序列直接整合至宿主细胞的基因组中的特定位置。此种靶向序列的非限制性示例包括与宿主细胞的基因组中存在的核苷酸序列相同的核苷酸序列。

[0098] 重组宿主细胞可包含所述载体。在一些示例中,载体例如经由同源重组或靶向整合稳定整合在重组宿主细胞的基因组(例如,染色体)内。在其他示例中,载体不稳定地整合在重组宿主细胞的基因组内,而非在染色体外。重组宿主细胞可以是哺乳动物、植物、藻类、真菌或微生物来源的。应当理解,术语“重组宿主细胞”旨在不仅指特定的受试细胞,还指此种细胞的后代。由于归因于突变或环境影响,某些修饰可能在随后的几代中发生,因此此种后代实际上可能与亲细胞不相同,但仍包括在本文所用的术语“重组宿主细胞”的范围内。在一些示例中,重组宿主细胞可包含会改善本文提供的重组节肢弹性蛋白的生产的遗传修饰。

[0099] 通过用载体转化合适来源的细胞来产生重组宿主细胞。对于此种转化，载体可以是圆形的或线性的。包含载体的重组宿主细胞转化体可例如通过以下方式容易地鉴定：表达由允许选择或阻止细胞生长的载体编码的药物抗性或营养缺陷型标记物或通过其他方式（例如，包含在载体中的发光肽的检测，单个重组宿主细胞集落的分子分析，例如通过限制性酶标测、PCR扩增或分离的染色体外载体或染色体整合位点的序列分析）。在一些示例中，本文提供的重组宿主细胞可产生高滴度的本文提供的重组节肢弹性蛋白。

[0100] 重组节肢弹性蛋白的生产和分泌可受重组宿主细胞中包含的分泌型节肢弹性蛋白编码序列的拷贝数和/或重组宿主细胞中包含的分泌型节肢弹性蛋白编码序列的转录速率的影响。在一些示例中，重组宿主细胞包含单个分泌型节肢弹性蛋白编码序列。在其他示例中，重组宿主细胞包含2个或更多个（例如，3、4、5或更多）分泌型节肢弹性蛋白编码序列。在一些示例中，重组宿主细胞包含可操作地连接至强启动子的分泌型节肢弹性蛋白编码序列。

[0101] 发酵包含重组宿主细胞和适于生长重组宿主细胞的培养基。通过在培养基中培养重组宿主细胞获得发酵，该培养基提供重组宿主细胞的细胞生存和/或生长以及分泌重组节肢弹性蛋白所需的营养。此种培养基通常含有过量的碳源。合适碳源的非限制性示例包括单糖、二糖、多糖及其组合。合适单糖的非限制性示例包括葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、核糖、木糖、阿拉伯糖、核糖及其组合。合适二糖的非限制性示例包括蔗糖、乳糖、麦芽糖、海藻糖、纤维二糖及其组合。合适多糖的非限制性示例包括棉子糖、淀粉、糖原、聚糖、纤维素、甲壳质及其组合。所得发酵可包含不同量的重组节肢弹性蛋白。

#### [0102] 生产重组节肢弹性蛋白的方法

[0103] 本文所述的重组节肢弹性蛋白可根据各种方法来生产。除非另有说明，否则此种方法通常根据本领域众所周知的常规方法进行，并且如在整个'197申请中引用和讨论的各种一般和更具体的参考文献中所述。在一些实施例中，可利用一种方法从宿主细胞向细胞外分泌节肢弹性蛋白，该方法可包含构建包含分泌型节肢弹性蛋白编码序列的载体，将载体转化至宿主细胞中，并且然后对重组宿主细胞进行培养以向细胞外分泌节肢弹性蛋白。然后可将分泌型节肢弹性蛋白纯化，并且然后可使纯化的节肢弹性蛋白交联以形成弹性体。在一些示例中，该方法可包括用本文提供的载体转化细胞以获得本文提供的重组宿主细胞的步骤。用载体转化细胞的方法是本领域众所周知的。

[0104] 该方法可进一步包括在适于获得发酵的条件下，在培养基中培养重组宿主细胞的步骤。在一些示例中，条件和培养基适于促进重组蛋白从重组宿主细胞分泌至培养基中。用于这些方法的合适培养基是本领域已知的，合适的培养条件也是如此。

[0105] 纯化可通过本领域已知的用于从发酵中纯化分泌的蛋白的多种方法来进行。此种方法中的常见步骤的各种示例包括离心分离（以移除细胞），随后使用沉淀剂或其他合适的调和物（例如，硫酸铵）来使蛋白沉淀。然后可通过离心分离将沉淀的蛋白从上清液中分离出来，并重新悬浮在溶剂（例如，磷酸盐缓冲盐水[“PBS”]）中。悬浮的蛋白可被透析以移除溶解的盐。此外，可对透析的蛋白进行加热以使其他蛋白变性，并且可通过离心分离来移除变性的蛋白。任选地，可将纯化的重组节肢弹性蛋白凝聚。从发酵中纯化分泌型重组蛋白的方法可包括各种离心分离步骤以及用已知的离液剂（诸如尿素或硫氰酸胍）溶解全细胞培养液或细胞团块中的蛋白，离液剂的示例在'197申请中有更详细的讨论。此种方法和步骤

以及其他纯化方法在本领域是已知的，并且可用于或适于纯化节肢弹性蛋白，如本文所述。一个示例性方法的其他细节可见于Kim,M.,Elvin,C,Brownlee,A.&Lyons,R.High yield expression of recombinant pro-resilin:Lactose-induced fermentation in E.coli and facile purification.Protein Expr.Purif.52,230-236 (2007)中。根据本领域技术人员的知识，可对已知方法进行各种调改和组合来大规模纯化节肢弹性蛋白。用于交联的特定溶液和溶剂及其各种特定组合的示例在上文和'197申请中作出讨论。

[0106] 使用节肢弹性蛋白材料的示例性产品的概述

[0107] 在一些实施例中，本文所述的交联的节肢弹性蛋白组合物可用于提供具有改善的物理性质(包括例如用于根据需要从施加的力中吸收能量)的组合物。在一些实施例中，本文所述的交联的节肢弹性蛋白组合物可用于替换现有产品中的橡胶或其他合成弹性体。特别地，本文提供的一些交联的节肢弹性蛋白组合物可吸收大量的力，而不会转变成非弹性材料。

[0108] 在一些实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可用作鞋的外层，至少包括中底的部分。在一些实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可用作高尔夫球、垒球等的芯的部分。在其他实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可用于手柄或握把，例如用于运动器材(诸如高尔夫球杆或网球拍)，用作自行车握把或摩托车握把，或用作工具组和工业用途(诸如锤子、钉枪、手提钻和任何其他优选吸收和返回能量的工具)。在一些实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可用于刷涂或防潮，例如滑板卡车或硬盘驱动器盘振动阻尼器。在一些实施例中，交联的节肢弹性蛋白组合物可用作轮子的材料，诸如用于滑板、旱冰鞋或踏板车。在一些实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可用于安全和防护装备，诸如防护器材(诸如头盔、肘垫或护膝垫、肩垫、防护手套或安全帽)的垫料，或作为保护皮肤免受擦伤的保护性外层。

[0109] 在一些实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可用于汽车零件(例如，悬挂部件(诸如衬套或减震器))或用于内部缓冲(诸如座垫和腰部支撑件)。在一些实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可用于轮胎和内胎。在一些实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可用于软木球。在一些实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可用于鞋内底、中底和外底。在一些实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可用于衬垫式垫。在一些实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可用于几种类型的垫圈或O形环。在一些实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可添加至塑料物品中以增加它们的抗冲击性。在一些实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可用于保护性外壳，诸如手机壳或平板电脑壳。在一些实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可用于橡胶印章。在一些实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可用于辊。在一些实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可用于橡皮筋。

[0110] 在一些实施例中，本文提供的交联的节肢弹性蛋白组合物可用于鞋底、地下室地板、录音棚的噪音防护、汽车保险杠、缓冲垫、门垫、瑜伽垫、鼓垫、雨刷、汽车轮胎、消防软管、电线绝缘、橡皮筋、橡皮鸭、弹性手套、烹饪用具、雨靴、出牙玩具、自行车轮胎、手表、罐子、垫圈、发带、人字拖、手机壳、医药球、弹力球、防止来自水或灰尘的污染的用于电子装置的密封件、冰箱或冰柜门密封件、防止空气流入或流出腔室的密封件、蹦床、橡皮奶头、窗户

密封件、万圣节面具、花园软管、乒乓球拍、传送带、管道、印章或气球。

[0111] 应该理解的是,在各种示例中,上述发酵、纯化、交联和溶剂交换步骤(包括以上具体讨论的那些和基于以上描述可显而易见或衍生的那些)被得到或调改以生产通常类同于各种弹性体的节肢弹性蛋白系材料。为此,此种处理步骤可特别应用于生产特定的节肢弹性蛋白系材料,该材料具有与各种弹性体(包括各种类型的弹性体或具有各种已知性质或属性的弹性体)相似的特性或性质(包括触觉、视觉和物理特性,如本文更详细描述的)。以此种方式,可根据本文所述的过程和变化以及以各种组合使节肢弹性蛋白系材料经历发酵、纯化、交联、溶剂交换或经历各种后处理步骤,以生产可典型地或以各种形式制造或制作成不同产品的原材料,该原材料主要是弹性体,或者另外地以弹性体为特征或包括弹性体。在某些形式和组合物中,此种节肢弹性蛋白系材料可产生满足或超过消费者、零售商或制造商对类似弹性体产品或包括弹性体的产品的期望的产品或制品。以此种方式,包含、使用或并入可根据或鉴于以上描述生产的各种类型的节肢弹性蛋白材料的此种产品可向消费者和制造商提供超出传统弹性体可能提供的益处,以及通过用本文描述的节肢弹性蛋白材料代替皮革可以实现的生态、环境和人道主义益处。

[0112] 包括节肢弹性蛋白组合物的鞋类

[0113] 根据前面的描述,在一个示例中,本文所述的节肢弹性蛋白材料可并入各种类型和形式的鞋类中,包括可为弹性体材料或通常由弹性体材料(包括替代各种类型的石油系弹性体(例如,乙基乙酸乙烯酯(“EVA”)))形成的鞋类的任何不同部分(在本文所讨论的各种类型中,并且将基于本文的描述来理解)。在各种形式中,本文所述的节肢弹性蛋白材料可用于多种类型鞋的全部或部分鞋“外层”,以及鞋面的各种部分,或者对于某些类型的鞋类,可用于整个鞋面。在此种情况下,本文所述的节肢弹性蛋白组合物的具体实施方式可用于得到具有合适特性的材料,该材料可用于鞋类制品的各种弹性体部分,根据特定鞋类部分或部件,此种节肢弹性蛋白材料被制作或制造成期望的形式,本文讨论了其各种非限制性示例。

[0114] 参考图1所示的实施例,附图标记10通常标示鞋,尤其是运动鞋形式的鞋。如本文所讨论的在提及一种鞋类时使用的术语“运动鞋”意味着能够有许多实际变化的风格和构造,包括关于其特定的风格实施方式和在普遍接受的框架内的特定构造。更进一步,运动鞋可被设计和构造成用于不同类型的活动或用途,各种类型的运动鞋表现出风格或功能多样性的范围,使得它们适合于特定范围的活动和不同范围的用途。

[0115] 在这方面,图1所示的鞋10可被表征为“运动型”运动鞋,其中结合术语“运动鞋”使用术语“运动型”来描述所描绘的鞋类的风格并不暗示或要求此种鞋类被严格使用或以其他方式可用于任何特定类型的运动活动,或用于任何运动。在一个示例中,鞋类制品可简单地是运动型鞋类的风格或构造或唤起运动型鞋类的风格或构造,以便涵盖这种鞋类,无论是否用于或打算用于运动活动(例如,“保健型”、“运动休闲”或风格与运动型运动鞋或其他运动型鞋类变型相同或类似的时尚鞋类,如下所述)。此外,本文所做的描述(包括参考附图)仅仅是关于所描述和示出的鞋类的示例,并且可对本文所描述的鞋类进行变化,以用于风格或合身的目的,和/或基于本文所描述的原理和构造制作适合各种目的或条件的鞋类。更进一步地,尽管本文可能关于特定风格的鞋类(例如运动型运动鞋)讨论构造和生产技术,但是关于一种类型的鞋类讨论的此种构造和生产技术对于本文关于其他类型的鞋类

(例如徒步旅行靴、凉鞋(包括运动凉鞋)、休闲鞋、保健型鞋等)讨论的类似构造和生产技术来说可能是可接受的替代形式。

[0116] 继续参考图1,所示运动鞋10是典型的运动鞋构造的示例,并且包括鞋面12、中底14和外底16,鞋面12限定通常适于接纳穿着者的脚的内部18,并且外底16形成运动鞋12接触穿着者的脚之下的地面的部分。在这方面,所描绘的运动鞋10的构造通常是其他类型鞋类的典型构造,应当注意,组合的中底14和外底16可被统称为鞋类“外层”,并且可以不同于所描绘的中底14和外底16的各种形式使用。在一个示例中,外层可由表现出可接受的耐磨性的节肢弹性蛋白材料所形成的中底组成,使得通常包括在单独外底中的地面接触表面的至少部分可形成在节肢弹性蛋白材料所形成的中底中,如下面进一步讨论的。如图1的示例所示,中底14位于鞋面12和外底16之间,并为脚底提供支撑和缓冲,特别是在与地面碰撞时,如外底16所实现的。

[0117] 从图2中可以看出,鞋面12的内部18通常在其下部被钳帮板24封闭,鞋面12围绕或邻近鞋面12的下周边22粘附至该钳帮板(取决于特定的构造方法,如下面进一步讨论的)。钳帮板24和或鞋面12邻近周边22的部分依次与中底14粘附在一起,钳帮板24位于中底14上方。内底24(图3)可放置在内部18中,在钳帮板24上方。内底20可至少有些缓冲,以向使用者提供额外的舒适性,并覆盖用于将钳帮板24围绕周边22附接的缝线。在一个方面中,内底20也可包括如本文所述并表现出期望的能量吸收和/或触觉品质的节肢弹性蛋白材料或完全由所述材料形成。这可通过完全由节肢弹性蛋白材料制作内底20或者通过用织物、皮革、菌丝体材料等的薄层覆盖节肢弹性蛋白缓冲层来实现,使得节肢弹性蛋白材料为内底20提供缓冲层。仍进一步地,根据下面讨论的各种示例,内底20可以是涂覆的节肢弹性蛋白材料。

[0118] 从图1和图2中可以看出,当前描述的运动鞋10是运动鞋的示例,特别是鞋面12,其使用“切割和缝合”过程制造,通过该过程鞋面12由与鞋面12的各个部分相对应的多个单独的原料区段制作成。特别地,根据鞋面12的期望最终形式的需要,以平坦的二维形状从原料中切割出单独的区段,并沿着各种接缝缝合在一起,这些接缝至少部分地赋予鞋面12其期望的三维形式。此种缝合可通过沿着接缝使用各种粘合剂来增强,并且可整体或部分地在与鞋面12的内部18的期望形状对应的鞋楦之上进行。具体来说,钳帮板24通常在鞋楦之上缝合至鞋面12,并且相对于所描绘运动型运动鞋10和类似鞋类的典型构造,使用利用专用机械的“Strobel”针脚来完成,该专用机械将鞋面12的限定周边22的材料部分与钳帮板24以边缘对边缘的邻接接缝接合。然后,将包括组装好的鞋面12和钳帮板24的最终“Strobel鞋衬垫”与中底14粘附在一起,这大部分是使用粘合剂或类似物来进行。在一些构造形式中,钳帮板24和中底14之间的粘附可使用缝合(诸如Blake缝合等)或者使用沿着鞋面12的与附接至中底14的特征相关联的特定区域的针脚来增强或完成,如下文进一步讨论的。

[0119] 可以理解,鞋面12的片材和区段通常可对应于鞋面12的特定区域,但是可根据它们的特定形状和放置而变化,这取决于运动鞋10的期望风格外观以及运动型运动鞋10的期望贴合性、柔性和支撑性(其可受运动型运动鞋的预期用途影响或支配)。在图1和图2的示例性描绘中,鞋面12的各个部分可包括鞋头尖端26和从鞋头尖端26向上延伸至运动型运动鞋10的鞋喉30的鞋前帮28。鞋舌32从鞋前帮28沿鞋喉30向上延伸,并且相对的四分之一部分34从鞋头尖端26向后延伸,以沿鞋面20的相应侧限定下周边22的部分,并远离鞋喉30向下延伸。鞋跟后帮36围绕鞋面的后部延伸,以连接在穿着者鞋跟周围的所述两个四分之一

部分34a、34b之间。此外，内侧和外侧鞋领部分38可从鞋跟后帮36向上延伸，并从相应的内侧和外侧四分之一部分34向后延伸，以限定鞋面12的鞋口40的相应部分。鞋跟拉片42位于鞋跟后帮上方，并连接在相应鞋领38的最向后的端部之间，以限定鞋口40的后部区段。内衬44(图3)可延伸穿过鞋面12的全部或一部分，以限定其内部18，并且可与其延伸所沿的鞋面12的各个外层部分粘附在一起。

[0120] 以类似的方式，包括当前描绘的中底14和外底16在内的外层可包括多个不同的区，这些区可相对于彼此以不同的程度或通过不同的特征来限定。最值得注意的是，外层(中底14和外底16)可通过它相对于地面支撑的脚的部分以及实现此种支撑的方式来构造和限定。在这方面，中底14和外底16两者在适用的情况下可根据对应的鞋跟(或后脚)52部分、中脚54部分和前脚56部分以及内侧58部分和外侧60部分来讨论。在各种上下文中，这些部分的组合可用于或多或少地特指外层的部分，例如，参考内侧58、鞋跟52等。仍进一步地，各个区内的各个特定部分可具有特定的相关性，并且因此，给定特定的名称，包括鞋跟撞击部62、足弓64、跖骨头部区域66(即，脚掌之下)和鞋头翘部68。在这些区、子区或特定区之内或之中，中底14及外底16两者可具有不同的材料、形状、构造等以提供鞋类制品(诸如所描绘的运动鞋10)的特定类型或特定实施方式的期望贴合性、缓冲、稳定性、牵引力和美学品质，以及实现运动鞋10的任何期望重量特性，其各种示例在下面讨论。

[0121] 一般来说，中底14可被特别构造成在解剖学上对应于穿着者的脚底(或者根据已知的运动鞋等的大小设计方案的穿着者的脚的范围)。此种构造可包括构造中底14，其中鞋跟52部分具有较大的厚度，并且前脚56具有相对较低的厚度，这可在鞋跟52通常在正常步幅期间以向前倾斜的脚位置与地面进行第一次接触为鞋跟52提供增加的材料缓冲，并且在穿着者前脚下方需要较少的缓冲时在前脚56下方提供减少的材料以用于减轻重量目的。仍进一步地，鞋跟撞击62部分可被成形或以其他方式构造在此种高冲击区域中更进一步增加缓冲，以及促进脚的向前滚动以平稳地使前脚56接触地面。以类似的方式，鞋头翘部68可翻转或以其他方式构造，以减少穿戴者在蹬离时的努力，例如在跑步或行走期间。

[0122] 在中脚54内，中底14可被构造成通过移除脚通常不接触地面的区域中的材料来提供减轻的重量。以此种方式，中底14可被构造成至少在其内侧58上相对于鞋跟52区域和前脚56区域向上延伸，在一些应用中，中底14保持靠近外侧60内的地平面。外底16可被构造成对应于此种中底14构造，包括通过去除中脚54内侧58内的材料，或者通过形成为单独的鞋跟和前脚部分，而外底16的部分不会沿着中脚54定位，如图3所示。如本文进一步讨论的，外底16可被进一步构造，包括通过并入不同的材料以及在其对应于以上所讨论的各种区和区域的其他部分内。中底14可被进一步构造在中脚54内，使得足弓64向上延伸，以向穿着者的足弓提供支撑，从而减轻脚从鞋跟至鞋头滚动期间且特别是蹬离期间的肌肉劳损。在这方面，中底14可能不会完全向上延伸穿过穿着者的整个足弓(即，沿着脚的侧面)，鞋面12和内底20的部分(和/或特定的插入物)为从中底14向上和向内延伸的足弓提供额外的支撑。

[0123] 如图3的分解图所示，中底14可由许多不同的节肢弹性蛋白材料片材使用上述节肢弹性蛋白材料组合物中的选定者制成，以实现上述结构的实施。在图示的示例中，下中底14a可延伸运动鞋10的整个长度，包括穿过鞋跟52、中脚54和前脚56。类似地，中间中底14b可在整个下中底14a之上延伸，并且可提供与下中底14a相比关于缓冲或外观的不同性质。组合的下中底14a和中间中底14b可至少为前脚66提供期望的缓冲和定位。鞋跟楔14c可定

位在中间中底14b之上，并且可大致延伸穿过中底14的鞋跟52部分。在这方面，鞋跟楔14c可渐缩至中脚54部分或前脚56部分内的薄边缘，以提供至中间中底14b的平滑过渡。此外，鞋跟楔14c可被构造成至少沿着中脚56的内侧58部分向上延伸，以对足弓64的至少一部分提供期望的支撑。在这方面，鞋跟楔14c可以是不对称的，以沿着内58侧更进一步延伸至中脚56中，以对应于足弓64的定位以及脚的大致不对称。

[0124] 可以理解的是，图1至图3中描绘的中底14的构造类似于可被称为“复古”风格运动鞋10的构造，其中中底14通过“切割和抛光”过程构造，在该过程中，诸如EVA等大块聚合物泡沫片材被切割成下中底14a、中间中底14b和鞋跟楔14c的期望形状，然后使用合适的粘合剂将它们胶合在一起。然后在适当的机械上使用研磨材料对所得总成的被暴露的边缘以及鞋头翘部和鞋跟反冲区域进行“抛光”，以形成期望最终形状的一致外边缘。以此种方式，中底14的单独的片材14a、14b、14c表现为内聚单元，同时利用层压结构来实现期望的形状轮廓和缓冲特性。

[0125] 当前描述的节肢弹性蛋白材料可用于各种实施方式中，以获得所描绘的复古风格的中底。在一个示例中，节肢弹性蛋白材料可以对应于下中底14a、中间中底14b和鞋跟楔14c（注意，在一些情况下，下中底14a和鞋跟楔14c可以是相同的原料片材）的期望最大厚度的片材形成，特别是通过上述交联和溶剂交换步骤形成。另外，由于通常在鞋中底14的一个或所有部分中使用各种泡沫（例如，EVA泡沫），用于本中底14的节肢弹性蛋白材料（或者在对中底14的各种部分14a、14b、14c使用不同材料的示例中，至少一种节肢弹性蛋白材料）可以是发泡节肢弹性蛋白材料，如以上一般讨论的。期望的下中底14a和中间中底14b可被切割成中底14的期望轮廓（取决于大小、风格和总体期望的构型），并且鞋跟楔14c可被切割成期望的轮廓（即，匹配鞋跟区域52内的下中底14a和中间中底14b的轮廓）和成角度的楔形状两者。

[0126] 在替代形式中，单个片材14a、14b、14c可直接模制成上述形状，使得不需要额外的切割或成形，从而实现切割和抛光中底的外观，而没有来自实际过程的材料浪费。在一个示例中，如上所讨论的，通过提供具有对应于中底片材14a、14b、14c的期望形状的空腔的模具，并用如上所讨论的纯化和变性的重组节肢弹性蛋白组合物填充这些空腔，利用以上所讨论的各种类型的交联溶液使得节肢弹性蛋白在模具中交联，可实现这种模制。在这方面，大量的交联的节肢弹性蛋白材料通常将会保持通过模腔得到的形状。可用各种非水溶剂中的一种来交换最初存在于节肢弹性蛋白材料质量中的溶剂，以获得中底片材14a、14b、14c的期望组合物。注意，溶剂交换过程可能导致模制的节肢弹性蛋白材料片材（例如，14a、14b、14c）的一些收缩，其可在预交换的节肢弹性蛋白材料体积的10%和40%之间的范围内，并且在一个实施例中为约25%。在这方面，可执行模制步骤以考虑确定的或预测的收缩水平，包括通过适当地调整对应模腔的大小和构型。

[0127] 在中底14的任一上述制作过程的各种实施方式中，不同的重组节肢弹性蛋白或不同重组节肢弹性蛋白化合物的不同混合物以及不同的交联溶液和不同的非水溶剂可用于获得不同的中底片材14a、14b、14c，这些中底片材14a、14b、14c具有被确定为期望其整体结合至中底14的不同性质。在一个方面中，可选择下中底14a的组合物以提供期望水平的能量返回和/或恢复力，同时可选择鞋跟楔14c和/或中间中底14b以提供期望水平的缓冲。附加地或作为另一选择，发泡节肢弹性蛋白的特定特性可被特别地得到或控制，以获得对中底

14各个部分14a、14b、14c和/或中底14整体有利的额外的特性。在一个方面中，引入气泡以得到发泡节肢弹性蛋白材料可降低材料的比重，并且因此可根据中底14的其他要求或期望的特性来使用，以通过有效地减少材料的总量来减轻其重量。此外，在整个节肢弹性蛋白材料基质中引入分布的气泡可改变整个固体的材料性质，而不仅仅是简单地降低比重。在一个方面中，气泡的存在可改变中底14对施加压缩载荷的响应，因为发泡固体表现出两级压缩硬度。在这方面，当气泡在载荷下塌陷时，发泡固体节肢弹性蛋白材料可表现出第一压缩硬度响应，此种响应由空气离开空隙和整个泡沫固体的速率决定（在开孔泡沫的情况下，这是由上述引入气泡的步骤产生的）。一旦所有或相当数量的泡孔塌陷，则呈现第二响应，使得质量变得更加牢固，并且表现出与材料本身相比增加的硬度，而不存在空隙。

[0128] 在各种示例中，引入气泡的不同方法以及不同类型和数量的添加剂、特定的交联过程或交联剂等的使用可导致泡沫具有不同的泡孔大小，并因此导致所得发泡节肢弹性蛋白固体的不同性质。在一个示例中，作为增稠剂的煅制二氧化硅和作为化学起泡剂的碳酸氢钠可在交联之前添加至节肢弹性蛋白中。这些添加剂可促进气泡在引入过程期间的均匀分布，从而在最终的发泡节肢弹性蛋白固体中产生更均匀的泡孔分布。改变煅制二氧化硅和/或碳酸氢钠的量可实现一种控制节肢弹性蛋白材料内的平均气泡大小的方式，并且可促进此种气泡的均匀分布。

[0129] 在一个实施方式中，中底14可包括由固体节肢弹性蛋白泡沫形成的至少一个部分（包括部分14a、14b和14c），该固体节肢弹性蛋白泡沫是通过将纯化的重组节肢弹性蛋白材料溶解在pH为约7.4的PBS中而制备的。碳酸氢钠可作为化学起泡剂以不同量添加至节肢弹性蛋白溶液中，这可与作为增稠剂的煅制二氧化硅结合进行，以控制气泡的大小和分布，如上所讨论的。在各种示例中，可将6mg/mL和20mg/mL之间的碳酸氢钠（或0.2重量%与2重量%之间的碳酸氢钠）添加至节肢弹性蛋白溶液中。通常，碳酸氢钠可以约33mg/mL的最大量添加，以防止碳酸氢钠抑制凝胶化。进一步添加4重量%与10重量%之间的煅制二氧化硅（或其他增稠剂）可产生具有大致均匀分布的气泡的节肢弹性蛋白固体（即，在随后的处理步骤之后，添加如下所讨论的其他组分）。在具体的实施方式中，添加相对低量（包括4重量%与5重量%之间）的煅制二氧化硅在所得节肢弹性蛋白材料中产生相对大的气泡，在约0.2mm至2mm的范围内。以大于5重量%的量（包括以至多约10重量%的量）添加煅制二氧化硅可导致具有相对较小气泡（和增加的总体密度）（包括0.05mm至0.2mm范围内的气泡）的发泡节肢弹性蛋白。

[0130] 可将浓度在100mM和225mM之间的过硫酸铵溶液添加至纯化和增稠的节肢弹性蛋白中。黄原胶也可与过硫酸铵溶液结合使用，以进一步增加增稠剂的粘度，从而进一步帮助在溶液中捕获气泡。在各种具体实施方式中，过硫酸铵可以约10重量%与20重量%之间的量且更具体来说以13重量%与16重量%之间的量添加。在此种实施方式中，黄原胶可以1%与2%之间的量添加。交联催化剂可在添加发泡剂之前或之后添加，并且可被选择成通过施加热或光中的一者来活化。在一个示例中，被白光活化的钌（II）可以10重量%与20重量%之间的量使用（根据以上讨论的示例，其他催化剂可用作替代物）。添加催化剂和发泡剂后，可将溶液涡旋，以使得在节肢弹性蛋白材料内形成气泡。在一个示例中，涡旋可在约80°F的温度下进行3.5小时。在溶液涡旋后，可使其适当地交联（例如，使用热或光），并且可使其经受如上所讨论的溶剂交换过程，包括在一个示例中使用丙二醇。图4示出发泡节肢弹性蛋白

材料固体S1和S2的示例,该发泡节肢弹性蛋白材料固体S1和S2具有开孔C1和C2或相对较小和相对较大的大小且分别分散在节肢弹性蛋白基质M1和M2中。

[0131] 在另外或替代实施方式中,可使用注射泵来引入溶解的氮气,同时使节肢弹性蛋白交联,作为节肢弹性蛋白材料内气泡的主要来源,或作为对使用试剂产生的气泡的补充,如上所讨论。在一个实施方式中,过硫酸铵溶液(例如,225或550mM)可被添加至节肢弹性蛋白在PBS中的溶液(例如,约27重量%的节肢弹性蛋白)中。然后可将所得溶液离心分离(例如在约7200ref下约5分钟),并添加至注射泵。然后可用氮气吹扫泵(例如约3分钟),并且然后密封。然后可将泵设定为500psi或1600psi,并加热(例如,在约83°C下加热约2小时与约6小时之间的时间)。释放压力后,可将节肢弹性蛋白加热额外的时间间隔(例如,在约83°C下加热约1小时与约2小时之间的时间)注意,在这些压力下的交联可能比在大气压下的交联进行得更慢,这可能是由于溶解氧的量增加。如上所讨论的增稠剂的添加可经由此种过程进一步实现均匀的泡沫。各种发泡节肢弹性蛋白材料也可用于上面讨论的附加产品,包括高尔夫球、软球等的芯、手柄或握把(例如用于运动器材(诸如高尔夫球杆或网球拍))、用作自行车握把或摩托车握把、或用作工具组和工业用途(诸如锤子、钉枪、手提钻等)。在另外的实施例中,本文提供的发泡节肢弹性蛋白材料可用于安全和防护装备,诸如防护器材(诸如头盔、肘垫或护膝垫、肩垫、防护手套或安全帽)的垫料。

[0132] 然后可使用合适的粘合剂将通过以上所讨论的任何过程(包括那些产生具有不同大小和对应密度的泡孔的发泡节肢弹性蛋白材料的过程)得到的中底14的单独片材14a、14b、14c层压在一起,在一些情况下,其与本发明节肢弹性蛋白材料的粘合通过底漆材料(诸如丙酮或类似材料)的预先施加而增强。在替代形式中,在溶剂交换之前,可使用额外的交联步骤将本发明的节肢弹性蛋白材料的多个片材粘附在一起,其中将一层交联溶液施加在片材(诸如节肢弹性蛋白材料的中底片材14a、14b、14c)之间,然后将其保持彼此接触。添加热和/或光(取决于特定的交联溶液)可有助于沿着此种片材之间的接触区域实现蛋白的期望交联。在此种交联之后,将片材14a、14b、14c接合在一起,并且可进行溶剂交换步骤。

[0133] 在上述模制过程的又一变型中,可将不同的纯化和变性的重组节肢弹性蛋白组合物添加至对应于中底14(包括本示例中示出的片材14a、14b、14c)的不同部分的层中的单个模具中,并且将单一交联溶液施加至层状材料,以获得其中的层或其他部分中具有多种不同类型或节肢弹性蛋白材料的单个中底14,然后可使其经历溶剂交换,以获得在其不同区域中(包括在所示的层中)具有不同性质的中底14。此种过程可结合与下面讨论的不同中底14类型用于获得材料的其他变型。

[0134] 在一些示例中,根据以上描述,所描绘的层状结构可包括具有不同构型和对应性质的层14a、14b、14c。特别地,不同的层14a、14b、14c可以是具有不同泡孔大小和/或密度的发泡节肢弹性蛋白材料。在一个示例中,最外层14a可具有被构造用于保护和能量返回的较高密度,而至少中间层14b具有用于缓冲的较低密度。根据中底14的期望特征,可实施其他布置,包括发泡节肢弹性蛋白材料和非发泡节肢弹性蛋白材料的各种组合。可以理解的是,根据上述描述的发泡节肢弹性蛋白材料也可用于内底20(图3)的全部或一部分以及鞋面12中(包括在鞋领38和鞋舌32内)的各种垫料等。

[0135] 在其他示例中,发泡节肢弹性蛋白材料的一般影响(降低的比重、两级硬度响应等)可通过在将固体节肢弹性蛋白材料层层压或粘合在一起之前从固体节肢弹性蛋白材料

层移除材料来实现。在一个示例中，几个片材（包括多于三个所描绘的层14a、14b、14c）可被制成各种厚度，包括在一个示例中约1mm和5mm之间的厚度。该片材可被切割成各种图案，以移除各层之间图案不匹配的材料，从而模仿层压后发泡材料中的泡孔分布。在各种示例中，该片材可使用模头、水射流、激光等被切割成存料图案或中底14的期望形状。在后一个示例中，图案可根据中底的大小或构型而变化和按比例缩放，这可确保没有孔与中底14的边缘相交和/或实现中底14在其各个区中具有不同的密度特性。此外，可设置固体层作为最外层，为中底14提供封闭、光滑的外表面，包括与外底16的粘合。这些层可粘合在一起，或者可在布置成期望构型后再交联。更进一步，这些层可以是子层，使得它们可布置在不同的总体层（诸如具有不同性质的所描绘的层14a、14b、14c）中。

[0136] 图5A和图5B示出层状结构的一个示例，其中示出其中具有孔或穿孔96的三个子层14a<sub>1</sub>、14a<sub>2</sub>和14a<sub>3</sub>。如图5A所示，最外子层14a<sub>1</sub>和14a<sub>3</sub>具有相对于中间子层14a<sub>2</sub>中的穿孔96偏移的穿孔96。如图5B所示，当层叠子层14a<sub>1</sub>、14a<sub>2</sub>、14a<sub>3</sub>时，外部子层14a<sub>1</sub>和14a<sub>3</sub>中的穿孔96以偏离中间子层14a<sub>2</sub>中的穿孔96的方式彼此对齐。所描绘的图案可在附加的子层中重复，以提供中底层，诸如期望厚度的层14a。在另一个示例中，整个中底14可以是此种构型。如图6所示，穿孔的大小可变化，包括在中底区之间的大小。在一个实施方式中，相对较小的穿孔96a可被定位成提供中底14的更致密的部分，该部分例如可被定位在中底14的足弓区域64中。相对较大的穿孔96b可被定位成提供中底14的相对较软的部分，该部分例如可定位在中底14的鞋跟撞击区域62中。根据已知的中底构造和本文提供的额外示例，其他示例和布置是可能的。在图7A和图7B所示的另一个示例中，可使用除圆形或标准穿孔之外的各种几何形状的孔。这些形状可以是不规则的或均匀的，和/或可随着中底14的不同区而变化，并且在一些实施方式中，可得到以当层压在一起时（图7B），基于层14a<sub>1</sub>、14a<sub>2</sub>、14a<sub>3</sub>（图7A）之间的开口98的各种布置而得到所谓的宏观结构。这些结构在装载期间可表现出不对称的性质，包括在装载期间或者在受到应力时的不对称的或相反的泊松比，使得某些部分可在装载时（即，在X、Y或Z轴中的另一者上）在一个方向上（即，沿X、Y或Z轴）收缩或者可响应于载荷而以其他方式增加硬度。在一些实施方式中，这些性质可根据特定中底14和/或其特定区域的需要进行微调。

[0137] 继续参考图3，上述用于中底14的层状结构也可提供用于在其中并入内部鞋芯垫片70。一般来说，鞋芯垫片（诸如所绘示的基本上平坦的“信用卡型”鞋芯垫片70）有助于通过中脚54向中底14提供结构刚性，其中穿着者的脚表现出一些柔性（即，比在鞋跟52中更多），使得许多潜在的穿着者通过在中脚54内重复施装载和卸载（诸如在跑步或横向快速变化期间），在脚的脚底肌肉和邻近软组织内经历劳损或疲劳。在这方面，由鞋芯垫片70提供的刚性将中底14的挠曲定位在脚的关节最柔性的前脚56内，同时还保持内底20通过中脚区域54与穿着者的脚更一致地接触，以减少肌肉劳损并在足弓64内为脚提供增加的支撑。在图示的示例中，鞋芯垫片70是具有高刚度和高弹性变形的大致平坦的材料片材（其可以是带肋的或以其他方式成形以增加刚性，同时保持整体平坦的特征），诸如各种塑料、碳纤维增强聚合物（“CFRP”）、凯夫拉尔纤维（Kevlar）<sup>®</sup>增强聚合物、钢（诸如弹簧钢）等。这种鞋芯垫片70可层压在中底14的层14a、14b、14c之间，包括下中底14a和中间中底14b之间，如图所示。如进一步示出的，鞋芯垫片70可插入形成在下中底14a中的空腔72中，诸如通过对切割的节肢弹性蛋白片材进行额外处理（例如，研磨或加工）或在上述模制过程期间。

[0138] 根据以上讨论的各种示例中的任何一个以及基于图1至图3中的中底的描述和描绘将会理解的进一步变型而制作的上述中底14可与外底16结合,包括使用各种用于与典型泡沫构造的中底14结合这种目的的接合剂或粘合剂。在一些示例中,取决于中底14的节肢弹性蛋白材料的特定组成,中底14的表面(至少在存在外底16的区域中)可在施加选定接合剂或粘合剂之前用底漆材料处理以改善结合。溶剂系粘合剂(也称为接合剂)已经用于这种目的(包括将中底14粘附至鞋面12),并且通常被认为具有相对低的成本和快速的固定时间以及高的可加工性。此种溶剂系粘合剂和接合剂可以它们可与弹性体一起使用的相同的方式与当前节肢弹性蛋白材料的运动鞋10的零件或部分一起使用,包括将外底16粘附至中底14和将中底14粘附至鞋面12,以及将由不同节肢弹性蛋白材料片材形成的中底14的多个部分附接在一起。更具体来说,此种粘合剂可用于将外底16粘附至中底14,或者将附加元件与鞋面12(包括所绘示的鞋跟稳定器62)粘附在一起,该鞋跟稳定器被固定在鞋面12和钳帮板24两者的后部与中底14之间。

[0139] 在某些情况下,可使用紫外(“UV”)光固化或活化粘合剂来全部或部分替代溶剂系粘合剂。此种紫外固化或紫外活化粘合剂可包括丙烯酸系接合剂或改性环氧材料。在任一种情况下,化合物包括光引发剂,当暴露于紫外光时,该光引发剂经历化学反应,导致释放该反应的副产物。那些副产物与剩余的化合物相互作用,导致化合物硬化或引发导致硬化的反应。光引发剂的结合和依赖允许接合剂或粘合剂“按需”固化,而不是从施加的短时间间隔内固化(例如,暴露在丙烯酸接合剂中的空气中或在环氧树脂的情况下混合)。这可允许鞋面12和/或中底14的各个部分涂覆有粘合剂,当准备好与期望的其他片材或元件粘附时,每个此种片材被活化。可以类似的方式使用各种热活化粘合剂。一般来说,此种粘合剂可在施加热至高于某一阈值温度时固化,或者可使用热作为固化的催化剂(例如,在环氧树脂的情况下)。在一个示例中,热活化粘合剂可根据需要来施加,组装好的运动鞋10随后行进穿过热隧道,以引发或加剧粘合剂的凝固,从而产生成品部件或产品。在一些应用中,粘合剂在初始状态下可表现出相对较低的粘合水平,使得在施加热以使热活化粘合剂凝固之前,可不缝合地组装片材或部件。

[0140] 仍进一步地,水系粘合剂和接合剂已被开发作为溶剂系化合物的替代品,因为溶剂通常包括挥发性有机化合物(“VOC”)或其他污染化学品(也可能是易燃的)。在一个示例中,例如,聚氨酯粘合剂可将水作为其主要“溶剂”,因为粘合剂的凝固要求水从化合物中蒸发。因此,施加热可用于加速或导致粘合剂凝固。此外,待粘附材料的预热也可有助于加速凝固过程。水系粘合剂可提供某些特性,使得它们有利于用于鞋制作,包括本发明运动鞋10的制作。水系粘合剂可表现出减少材料的硬化,并且可由相对高的粘度制成,以防止在凝固前被吸收至材料中,同时仍然具有足够的可喷涂性。因此,以与以上所讨论相同的方式,水系粘合剂可用于将元件粘附至鞋面12,或者将鞋面12和钳帮板24与中底14固定。

[0141] 同样如上所述,外底16可由一个或多个橡胶部分(包括各种合成橡胶等)形成,该橡胶部分根据期望的特性(包括密度、耐磨性、结合能力等)来选择。在一些实施方式中,外底16也可以是根据上述过程的选定变型生产的节肢弹性蛋白材料,以获得类似于橡胶(包括合成橡胶)所期望的期望密度和耐磨性。在此种示例中,外底16可由如上所讨论的节肢弹性蛋白材料模制而成,以获得期望的地面接触图案,该图案可基于运动鞋10的预期用途而变化。如上所讨论的,外底16可施加在中底14的整个外表面74(即,靠近地面的表面)之上。

在图1至图3所示的变型中,外底16可包含多个外底材料片材(包括各种特性),其可在与地面进行接触和/或需要抓地力或耐用性的区域中与中底14粘附在一起。

[0142] 返回图1和图2,与外底16相对,中底14可与鞋面12粘附在一起。如上所讨论的,此种结合也可使用接合剂或粘合剂来实现,选择该接合剂或粘合剂来实现与鞋面12和中底的期望结合,其中一个或两个可在施加接合剂或粘合剂之前用底漆等进行预处理。如图所示,本示例的鞋面12是Strobel构造,使得中底14首先结合至钳帮板24,以及鞋面12的被暴露的部分的周边22的邻近部分(围绕上面讨论的其各个部分限定)。如图所示,鞋跟稳定器74可沿着鞋跟52的周边组装在中底14和鞋面12之间,其部分分别沿着中底14和鞋跟后帮36的相邻部分向上和向下延伸。鞋跟稳定器74可在围绕穿着者鞋跟的区域中增加结构和保护,并且可通过与鞋面12和中底14在直接位于中底14和鞋面12之间的区域中以及沿着稳定器74所接触的区域中的其侧表面胶合来改善中底14和鞋面12之间围绕鞋跟52的粘合。在一些实施方式中,完成的中底14可涂覆有一层整理材料,包括聚氨酯、巴奇(Barge)<sup>®</sup>接合剂等或各种玉米或蛋白系材料(诸如玉米系醇溶蛋白型玉米蛋白,以包封中底14和/或为中底14的可能以其他方式包括被暴露的节肢弹性蛋白材料的部分提供期望的视觉或触觉品质。在这方面,涂层也可通过粘合剂或接合剂来改善粘合,从而不需要额外的底漆。一般来说,合适的涂层或整理材料具有与施加其的节肢弹性蛋白材料相当的弹性,以防止涂层分离或破裂。

[0143] 转至图8至图10,示出了保健型运动鞋110的变型,其并入先前开发用于更注重性能的鞋类的风格和组装特征。在一个方面中,与运动鞋110结合使用的鞋面可以是单个片材或“无缝”鞋面或其类似变型。此种鞋面可以是各种编织或针织纺织材料,包括各种类型的“技术”纺织材料。此种纺织材料可以是各种天然或合成纤维,并且可使用各种3D编织过程形成鞋面112的大致形状。作为另一选择,鞋面112可由天然或合成皮革制成,包括类似于图1至图3所示者的非无缝构造。

[0144] 运动鞋110可包括节肢弹性蛋白材料的外层或包括有包括节肢弹性蛋白材料的外层,该节肢弹性蛋白材料的结构类似于或类同于并入模制弹性体泡沫的结构。此种外层可包括由诸如EVA或包括EVA等各种复合材料等泡沫材料制成的中底,其可在未固化状态下注射至模具中,并允许在模具中固化以获得期望形状,这可包括比传统的切割和抛光中底更多的有机或非晶形式,诸如上面讨论的。类似地,热塑性泡沫(诸如EVA)可被切割成原料形式,并在加热下压缩模制,以获得类似的效果。在一些应用中,模制中底可包含许多不同的泡沫材料(包括成分、密度等方面的不同),该泡沫材料通过在单个模具中压缩模制不同的泡沫片材,切割成相互接合,或者通过同时(例如,双发射注射模制)或依序(插入模制)将不同的泡沫注射至模具中来实现。以与上面结合图3讨论的方式类似的方式,本发明的节肢弹性蛋白材料可在类似于上述同时或依序模制过程中由多种材料模制而成,以获得具有用于各种目的的不同特性(包括恢复力、缓冲、耐磨性等)的多种材料的模制节肢弹性蛋白中底114,如上面和下面的附加示例中一般讨论的。在各种实施方式中,图示的中底114可以是根据其任何上述变型的发泡节肢弹性蛋白材料,其可根据上述描述进行配置以实现材料的期望性质。

[0145] 图示模制节肢弹性蛋白中底114可包括波状外形鞋床176。更进一步,通过模制提供的中底114的形状变化可允许鞋跟撞击区域162以及鞋头翘部168两者的形状调整,以使

中底114适合各种目的。在本示例中，中底114被示出为包括由中底114的相应部分限定的鞋跟包层178和鞋头包层180，该部分相对较薄并且向上延伸约 $1/8"$ 和 $1/2"$ 之间的距离，以沿着鞋面112邻近鞋跟152和前脚156的部分(诸如沿着鞋跟后帮136和鞋尖25)，提供额外的保护或牵引。此外，鞋跟包层178和鞋头包层180的存在可在中底114和鞋面112之间在经常承受相对大量应力的区域中提供额外的粘合区域。

[0146] 同样如图10所示，中底114可包括沿着其外层部分的各种模入特征(即，与鞋面112相对的面向地面的一侧)。此外，运动鞋110的外层可被构造成使得中底114在至少一些使用场景中沿着其部分接触地面，而在这些区域中没有额外的外底116材料。以此种方式，中底114可被构造成在中底114的未被外底116的一部分覆盖的区域中具有各种形式的踏面184或其他产生牵引力的特征。在图10的特定示例中，中底114被示出为其上没有额外的外底材料，使得整个外层由中底114构成，该中底包括沿着其整个地面接触部分分布的踏面184，使得在中底114上有效地限定外底。为了以可用的方式实现此种构型，中底114可以是针对耐磨性优化(同时对于运动鞋110被预期的特定目的保持可接受的缓冲和/或回弹水平)的特定节肢弹性蛋白材料，至少沿着其外层部分和/或沿着限定踏面184(其可以是所示的一般形式或出于各种性能和风格考虑而选择的其变型)的部分。在一个非限制性示例中，此种材料可通过在交联之前向纯化的节肢弹性蛋白材料中以至多约20重量%的量添加煅制二氧化硅或具有合适性质的另一种聚集体或纤维来实现。将煅制二氧化硅添加至节肢弹性蛋白材料中导致材料在交联后具有更高的耐磨性和更高的硬度(如下所讨论)。在示例中，所得材料可仅用于中底114的一部分(例如，地面接触部分或在以其他方式将包含外底的区域中)，而中底114的剩余部分由更具缓冲性的节肢弹性蛋白材料(即，不含或含较少煅制二氧化硅)形成。在一个示例中，此种结构可通过分别形成中底114的不同部分并将材料结合或交联一起来实现。在另一个示例中，可采用双发射或插入模制构造，如下面进一步讨论的。在又一个示例中，中底114可以是其中模具可部分地填充有纯化的节肢弹性蛋白，然后可将其广泛交联以得到第一材料的“功能梯度”构造。然后，可用比第一材料的交联程度更低程度的额外交联来完全填充模具。所得复合材料在不同交联程度的相应区域中可表现出两种不同的功能性质。值得注意的是，此种过程可在利用或不利用上述聚集体材料的情况下进行。在另一个示例中，相同或不同组成的固体节肢弹性蛋白材料可涂覆有耐磨涂层，包括任何上述涂层。

[0147] 以与以上所讨论的中底14的实施方式类似的方式，图8至图10所示的中底114可并入鞋芯垫片170(图9)，以上面所讨论的方式为中底114提供刚性和支撑。中底114可以多种方式中的一种来调改，以将鞋芯垫片170牢固地接纳在其中。在图示的示例中，中底114可模制在鞋芯垫片170之上，该鞋芯垫片可具有与以上所讨论的鞋芯垫片70的变型类似的构造。以此种方式，用于形成中底114的模具可适于在交联之前添加纯化的节肢弹性蛋白之前将鞋芯垫片170保持在其中，这可通过在模具内包括支撑件来实现，该支撑件可将鞋芯垫片170支撑在模腔内的悬挂位置中。在各种示例中，柱可与模具结合，并且从模制中底114移除柱而预设的任何孔可用额外的节肢弹性蛋白材料来填充，包括通过添加更纯化和变性的节肢弹性蛋白，其可在填充这些孔之后交联。在另一个示例中，这些孔可用预制的节肢弹性蛋白材料插塞来填充，或者鞋芯垫片170可被支撑在使用节肢弹性蛋白材料或其他相容泡沫预制的插入物上，使得该柱在模制期间与中底114成为一体。在另一个示例中，鞋芯垫片170

可被胶粘至中底114的空腔中，并且可被可胶粘在鞋芯垫片170之上的节肢弹性蛋白材料片材或其他泡沫的插入物覆盖。在另一个示例中，鞋芯垫片170可以类似于下面进一步描述的方式，与中底114一起插入模制，或者沿着该中底的外表面从外部粘合至该中底。

[0148] 应当理解，本发明构造的中底114（包括通过沿着中底114形成踏面184来代替单独的外底）可适合于保健型运动鞋110形式的运动鞋的本实施例。特别地，将当前描述的模制节肢弹性蛋白材料用于运动鞋110的地面接触部分，并因此作为牵引的主要来源可导致运动鞋110具有非常适合日常使用（包括行走和站立）的抓地水平，同时提供足够的抓地力以进行所需的中轻度跑步或慢跑，由中底114提供的最终抓握量可能不足以用于其中在横向方向上需要快速改变（诸如网球）的在光滑表面上进行的运动活动（诸如篮球）或者可能期望额外的脚下保护的其他活动（诸如越野跑）中。然而，中底114的潜在减小的抓地力可被抵消，但是通过中底114整体上赋予运动鞋110的增加的柔性和轻便性而获得舒适性。以类似的方式，此种柔性和轻便性的增加对于某些运动活动（包括跑步和慢跑）也可能是有利的，使得具有类似于本实施例的中底114的运动鞋110的变型可适于用作跑步运动鞋。此种修改可包括至少在鞋跟152区域使用具有增加的恢复力或回弹的节肢弹性蛋白材料，或者通过在高冲击区域中（诸如在鞋跟撞击部162区域和鞋头翘部168区域中）并入小节段外底材料。在一个示例中，中底114的外层部分（例如，最下地面接触部分和可见的侧壁）可具有固体节肢弹性蛋白材料，以提供期望的耐磨性和牵引力，并为任何外部特征提供足够的支撑，而中底114可具有发泡节肢弹性蛋白材料芯。为了实现此种构造，中底114可被形成为可一起粘合或交联至单个中底114中的单独的内部部分和外部部分。

[0149] 如图11和图12所示，以上所讨论的一般构型的中底214、314可适于用作凉鞋210、319的外层。在图11所示的示例中，凉鞋210是人字拖的一般形式，并且中底214以类似于图8至图10所示的方式构造，凉鞋210的整个外层包含类似于以上所讨论的中底114的模制节肢弹性蛋白中底214，其包括上述发泡节肢弹性蛋白材料。以此种方式，中底214可由类似于中底114的节肢弹性蛋白材料制成，以提供期望的耐磨性，并可能针对凉鞋210的其他独特特征或期望特性进行调整。如图所示，中底214可模制有波状外形鞋床276，该波状外形鞋床包括有明显的足弓264。此外，中底214可模制有孔286，条带288可以类似于其他类型的人字拖凉鞋的方式穿过该孔附接。

[0150] 在各种实施方式中，孔286可被构造成使得条带288的盘形或T形头部可以卡扣或压配合的方式被接纳在其一部分内，和/或允许通过粘合剂等方式进行永久固定。同样如上所讨论，中底214可模制有呈针对凉鞋210期望的牵引力和风格考虑而得到的图案的类似于图10中所示的踏面，使得没有外底被施加至中底214之上，或者使得只有外底材料的小部分被施加至中底214的特定区域中，也如上所讨论。所描绘的条带288仅是示例性的，并且可出于风格和配合的目的而被不同地构造。条带288可以是任何数量的材料或其组合，包括各种塑料，包括热塑性弹性体、橡胶、皮革（或皮革替代物，诸如菌丝体材料等）、纺织品（编织和各种非编织类型），或模制或切割的节肢弹性蛋白材料。

[0151] 在替代实施例中，类似于图11所示的人字拖型凉鞋可由层压形式的节肢弹性蛋白材料切割片材原料制成，类似于与运动鞋10结合使用的中底14，如上所述。在此种实施例中，条带288的端部可嵌入层之间，孔286仅延伸穿过中底214的一半。

[0152] 图12中示出了凉鞋310的另一个实施例，其中凉鞋310呈具有单个条带风格鞋面

312的滑块形式,该鞋面沿着中底314的侧壁390从其内侧358粘附至其外侧360。如进一步示出的,凉鞋310可包括外层,该外层包含由节肢弹性蛋白材料(包括全部或部分发泡节肢弹性蛋白材料)形成的中底314和与中底314结合的单独外底316,以限定凉鞋310的地面接触表面。以与上面参考图11讨论的方式类似的方式,中底314可被模制并且可限定波状外形鞋床376,如图所示,与图11中的鞋床276相比,该波状外形鞋床可表现出额外的轮廓,但其他构型也是可能的。

[0153] 同样如图12所示,鞋面312可在中底314和外底316的相应部分之间延伸,这可为鞋面312附接至中底314和外底316提供额外的表面积,该附接可通过粘合剂等方式来实现。在一个示例中,鞋面312可完全在中底314下方延伸,以连接该中底的内侧358和外侧360,从而进一步将鞋面312固定至组装好的外层。在此种和类似构造中,中底314可以此种方式模制,以容纳鞋面312在其下方延伸的任何部分。根据本公开,所描绘的鞋面312可采取多种已知的替代形式(包括通过并入一个或多个具有带扣的条带或其他调整机构),并且可包括附加条带等,以围绕穿着者的鞋跟和/或穿着者鞋头(即,木屐)之上的整个或部分罩壳延伸。在这些构型中的任一者中,鞋面312可由任何数量的材料或其组合制成,包括各种塑料,包括热塑性弹性体、橡胶、皮革(或皮革替代物,诸如菌丝体材料等)、纺织品(编织和各种非编织类型),或模制或切割的节肢弹性蛋白材料。

[0154] 转至图13至图15,示出了运动鞋410的另一个示例,其并入模制的节肢弹性蛋白中底414,该节肢弹性蛋白中底通常类似于以上关于图8至图10讨论的并入运动型运动鞋中的中底。在此种实施例中,鞋面412可被构造成满足各种基于性能的标准,以根据各种理解的技术并通过并入各种已知特征来使运动鞋410(及其变型)适合于不同的运动活动或其组合。根据本实施例的运动鞋410可如此配置,诸如通过接缝的总体减少来减轻重量并增加柔性,以及通过沿着四分之一部分434并入加强件492来帮助增加足部保持力和稳定性。以同样的方式,中底414可被构造成提供各种类型的运动活动所期望的各种性能特征,而不是总体的缓冲和舒适性,这可在中底14和114的实施方式中被优先考虑,用于以上关于图1至图10讨论的保健型运动鞋10和110。

[0155] 在一个示例中,运动鞋410可通过提供具有某些特征的轻质鞋面412来适于跑步,该特征促进足部保持力并允许紧密贴合而不会引起不适。在此种布置中,中底414可被构造为减轻重量(包括如上所讨论,通过允许中底414被外层416覆盖的量减少)。此外,中底414可被构造为提供足以减少疲劳的缓冲程度,但是可促进此种能量的返回而不是耗散。本文所述的节肢弹性蛋白材料的各种组合物可用于提供此种能量返回,包括通过对节肢弹性蛋白组合物和交联材料以及用于以上所讨论的溶剂交换步骤的非水溶剂的特定选择。更进一步,各种材料可在交联之前添加至节肢弹性蛋白材料中以得到复合材料。

[0156] 在一个示例中,此种添加剂可包括煅制二氧化硅,其占用于中底414的总材料(包括节肢弹性蛋白)的约2重量%至约20重量%之间的量。在一个实施例中,节肢弹性蛋白中底可并入总重量约10%的煅制二氧化硅。此种和其他聚集体添加剂可增加中底414的整体刚度/刚性,并且类似地,可增加中底414材料的弹性模量。在另一个示例中,在其不同区域由不同的特定节肢弹性蛋白材料组合物构成的中底414可进一步提高对各种活动的适合性。在一个示例中,与穿过剩余中底(包括外侧460)的材料414b相比,相对较高密度的节肢弹性蛋白材料414a可用于沿内侧458的鞋跟452和中脚454区域,以提供稳定性控制,特别是

在跑步期间过度内旋的管理中。与现有泡沫中底结合使用的此种构造的其他示例可类似地使用各种节肢弹性蛋白材料组合物来得到。此外，节肢弹性蛋白材料可被模制在各种非节肢弹性蛋白插入物494(包括各种弹性体的插入物)之上，以促进各种区域中的缓冲(诸如鞋跟撞击部462上方和前脚456的跖骨头部区域466中)。在一些变型中，此种插入物494可在中底414内的内部口袋中，使得更软的弹性体或者甚至各种液体可用于插入物494，其中由中底414提供对其的适当保护。各种其他类型的运动型运动鞋可类似地并入由节肢弹性蛋白材料形成的中底，该节肢弹性蛋白材料被构造成提供此种活动(包括网球、篮球等)所期望的特征。

[0157] 如上所讨论，根据以上所讨论的各种示例和构型，用于中底414的节肢弹性蛋白材料可以是发泡节肢弹性蛋白材料或层压穿孔结构。以此种方式，中底414a和414b的各个部分可以是具有通过泡沫的变化(包括泡孔大小等)而实现的不同性质(例如，密度)的发泡节肢弹性蛋白材料。在另一个示例中，中底414可以是闭孔泡沫结构，其可通过例如根据其期望性质的各种构型制作节肢弹性蛋白材料珠(即，固体节肢弹性蛋白材料)来实现。可将节肢弹性蛋白珠放入中底414的模具中，并重新交联，以将珠以中底414的整体形状接合在一起。在此种布置中，该珠可以是不同大小的大致球形，使得当该珠被放入模具中时，该珠之间存在空隙，该珠实现充分的相互接触以通过空隙封闭泡孔。以此种方式，不同大小的珠可在复合结构中一起使用，以提供期望的闭孔构型。此外，不同布置的不同珠可用于中底414的各种区域(包括区域414a和414b，如图14所示)中，以向闭孔节肢弹性蛋白泡沫材料提供不同的性质。

[0158] 如图15进一步所示，中底414可并入模制的外部鞋芯垫片470，该外部鞋芯垫片沿着中底414的外表面的一部分延伸，并且锚定至中底414的位于外底416下方的部分。鞋芯垫片470的此种实施方式可以是注射模制的聚合物(即，各种塑料)、碳纤维增强聚合物或凯夫拉尔增强聚合物，并且可以是各种形状以实现期望的性能和风格特征。如图所示，鞋芯垫片470可与中底414分开制造，并且可使用粘合剂等与其粘附在一起，随后外底416与中底414组装在一起，包括在鞋芯垫片470之上。在另一个示例中，中底414可通过在添加期望的节肢弹性蛋白并使其交联之前将鞋芯垫片470定位在中底模具中而模制在鞋芯垫片470之上。在根据所示中底414及其理解的变型的各种实施方式中，中底114可包括各种挠曲凹口482，以在需要时提供增加柔性的局部区域。

[0159] 基于上述原理的应用，节肢弹性蛋白材料可并入其他类型的鞋类中。如上所讨论，鞋内底(例如，内底20)可由本发明的节肢弹性蛋白材料制成，包括在最上表面上(由于节肢弹性蛋白材料潜在的生物相容性)。此种内底可并入增强件，包括通过在插入物或遮盖物之上模制节肢弹性蛋白材料，以增加内底的强度及其抗撕裂性等。预设节肢弹性蛋白材料的变型的内底实际上可用于任何类型的鞋类，包括礼服鞋、工作鞋、靴子等。仍进一步地，模制的节肢弹性蛋白材料的插入物可并入各种类型的中底中，类同于或以其他方式类似于现有类型的中底。在一个此种示例中，为缓冲而优化的节肢弹性蛋白材料的模制插入物可并入礼服鞋中底的内部，诸如通过制作通常传统的皮革或类似物的中底，该中底具有用于以隐藏的方式在其中接纳节肢弹性蛋白插入物的内部空腔。类似的插入物可类似地并入其他类型的中底中，包括泡沫材料形成的运动型中底。更进一步，模制的节肢弹性蛋白材料可以类似于使用中底114作为保健型运动鞋110的外层的方式用作礼服鞋的外层，如上所讨论的。

此外,本文所讨论类型的节肢弹性蛋白材料可用于替换各种类型的鞋中其他地方(包括鞋舌30和鞋领38区域内或其中并入垫料的其他区域内)使用的各种泡沫。

[0160] 如上所述,鞋面的上述部分的形状和构型仅是示例性的,并且可改变以获得不同的外观以及不同的贴合性和性能特性(柔性、支撑、重量等)。

[0161] 在一些方面中,通常可与弹性体相比的节肢弹性蛋白材料的性质允许使用上述技术完成上述组装,其参数和设备与由弹性体形成的运动鞋中底的组装相同或相当,从而产生类似的外观和使用所确立技术和现有机械的效率。在此方面,节肢弹性蛋白材料通常不是热塑性的,使得模制以不同于一些典型弹性体的方式进行。然而,节肢弹性蛋白材料可适用于弹性体的其他处理和制作技术,这些技术可用于制作本文公开的鞋类。

[0162] 应当理解,上述使用节肢弹性蛋白材料的技术和制作方法也可用于通过以下方式来制作其他类型的鞋类,包括上述各种类型(拖鞋、凉鞋、软帮鞋、船鞋):使用通常类似于用于由弹性体制成此种鞋类的那些部分的技术,同时利用节肢弹性蛋白材料的许多额外的性质,以根据上述原理和变化,为此种鞋类及其构造提供额外的益处。以此种方式,各种风格的礼服鞋、靴子等的中底也可由本发明的节肢弹性蛋白材料制成。在一种应用中,节肢弹性蛋白材料可被得到并被处理成类同于在某些风格的靴子(例如,沙漠靴)和礼服鞋中使用的“绗胶底”。其他类似的应用也是可能的。

[0163] 本领域普通技术人员将会理解,所述装置和其他部件的构造不限于任何特定材料。除非本文另外描述,否则本文公开的装置的其他示例性实施例可以由多种材料形成。

[0164] 同样重要的是要注意,上述示例中所示的制品元件的构造和布置仅是说明性的。尽管在本公开中已经详细描述了本发明创新的仅几个实施例,但是审阅本公开的本领域技术人员将容易理解,在不实质性背离所叙述主题的新颖教导和优点的情况下,许多修改是可能的(例如,各种元件的大小、尺寸、结构、形状和比例、参数值、安装布置、材料的使用、颜色、取向等的变化)。例如,显示为一体形成的元件可以由多个部分构成,或者显示为多个部分的元件可以一体形成,接口的操作可以颠倒或以其他方式改变,结构和/或构件或连接器或系统的其他元件的长度或宽度可以改变,元件之间提供的调节位置的性质或数量可以改变。相应地,所有此种修改都旨在被包括在本发明创新的范围内。在不背离本发明创新的精神的情况下,可以对期望的和其他示例性实施例的设计、操作条件和布置进行其他替换、修改、改变和省略。

[0165] 应当理解,所述过程中的任何所述过程或步骤可与其他公开的过程或步骤相组合,以形成本发明装置范围内的结构。本文公开的示例性结构和过程是为了说明的目的,并且不应被解释为限制性的。

[0166] 还应当理解,在不脱离本装置的概念的情况下,可以对上述结构和方法进行变化和修改,并且还应当理解,这些概念旨在由所附权利要求覆盖,除非这些权利要求另有明确的语言说明。

[0167] 以上描述仅被认为是所示实施例的描述。本领域技术人员以及制造或使用该装置的人员将会想到对该装置的修改。因此,应当理解,附图中所示和上面描述的示例仅仅是为了说明的目的,并不旨在限制制品的范围,制品的范围由根据包括等同原则在内的专利法的原则解释的所附权利要求来限定。

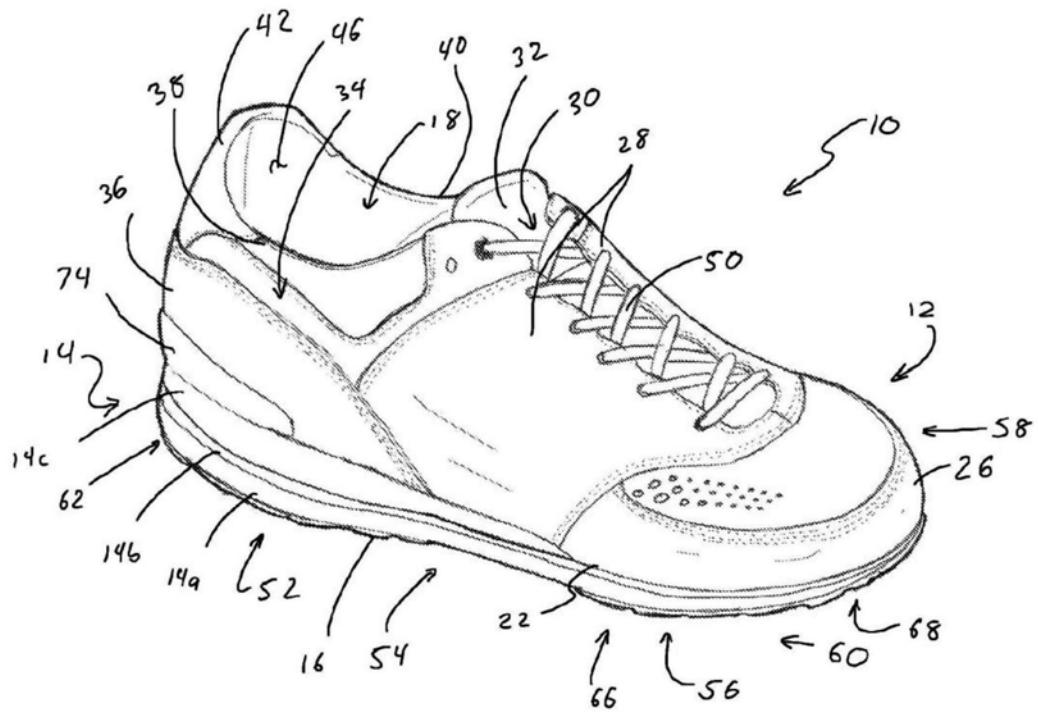


图1

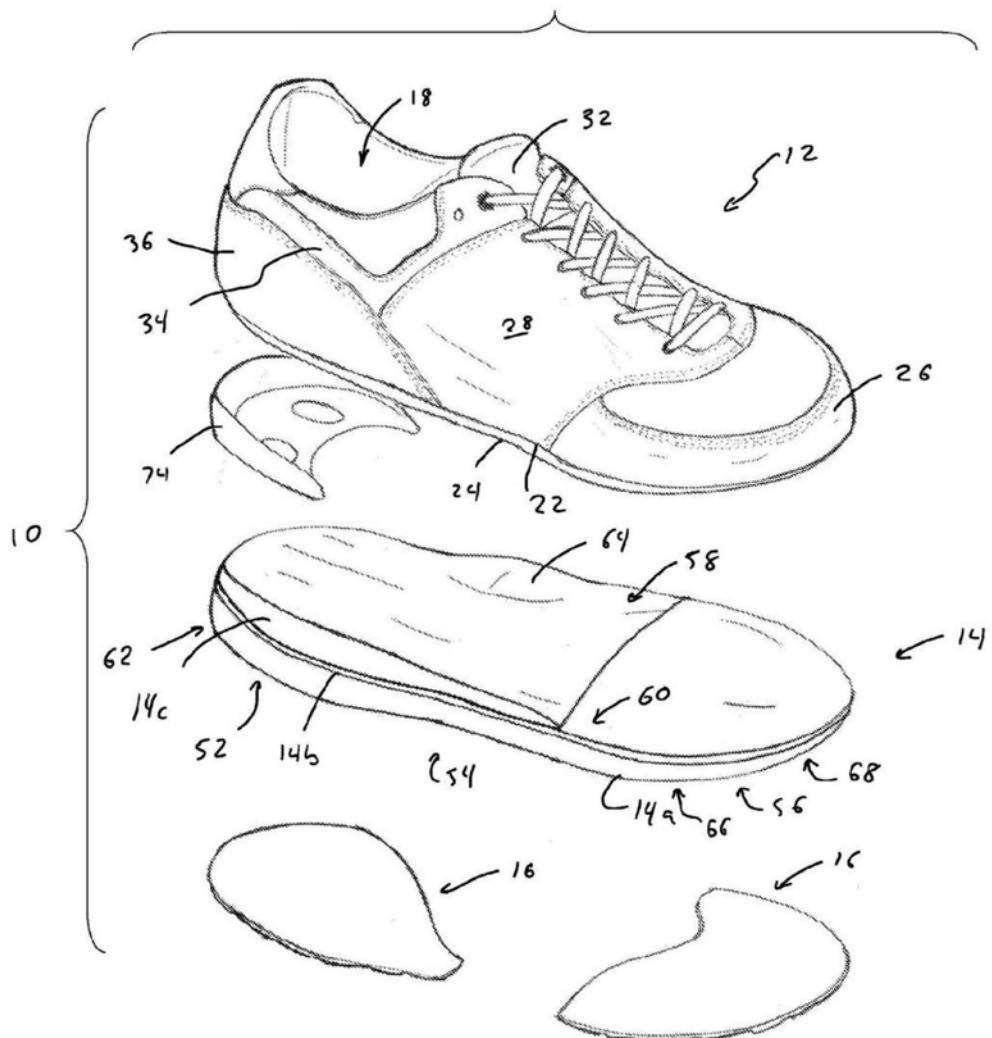


图2

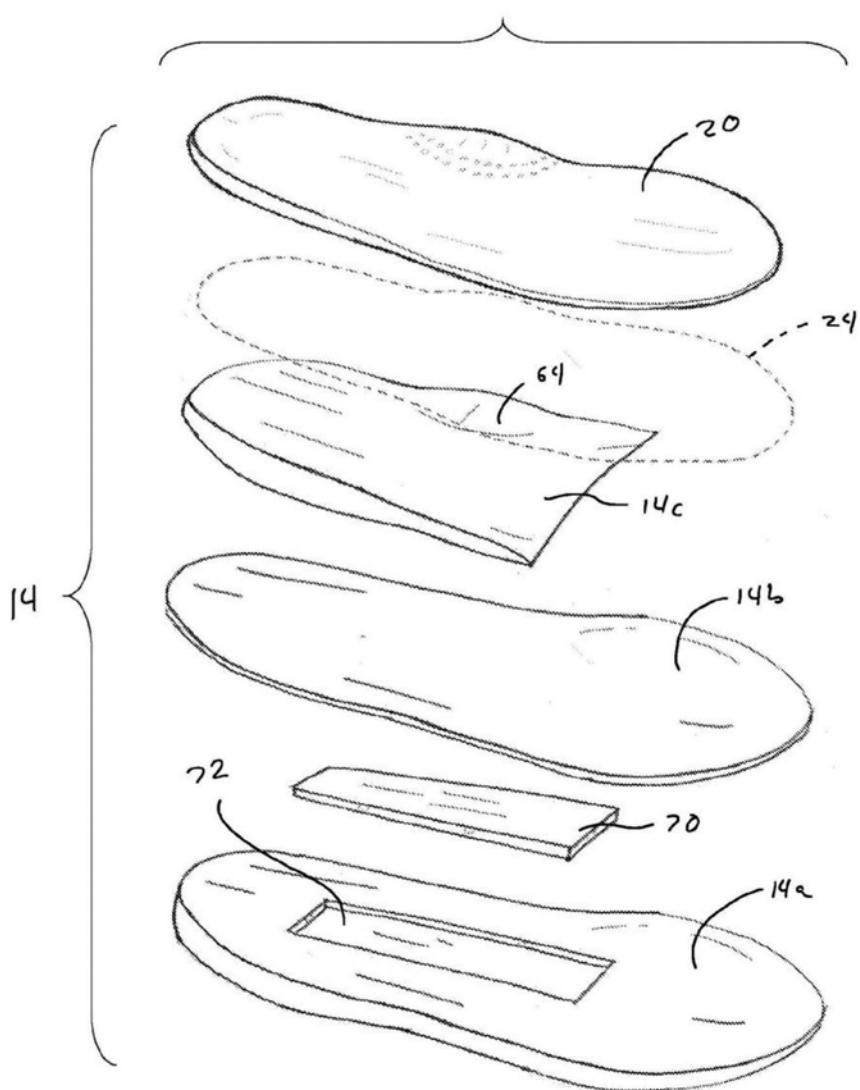


图3

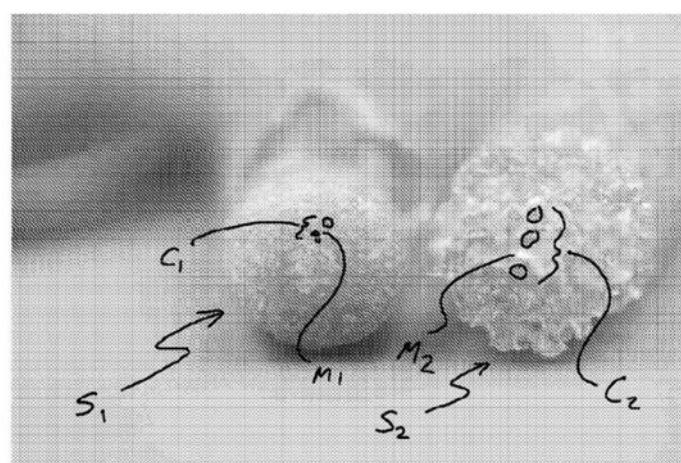


图4

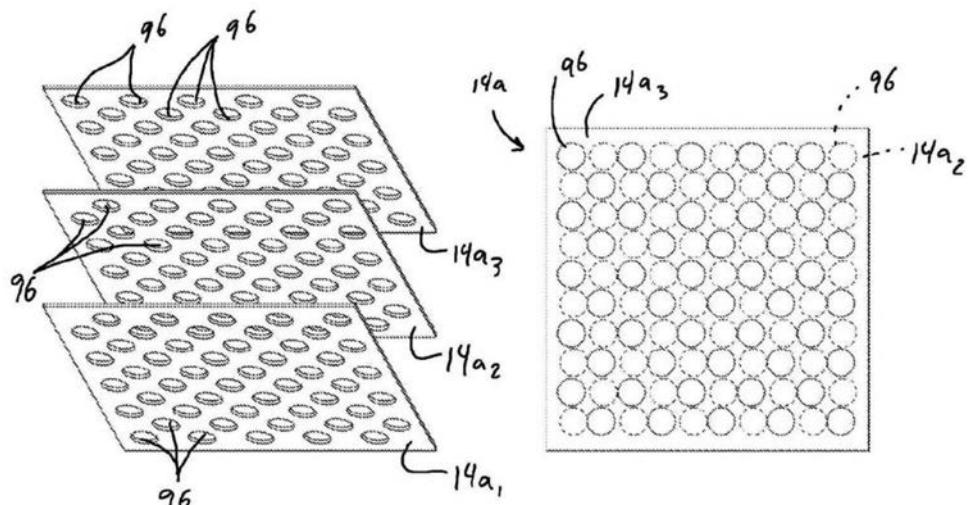


图5A

图5B

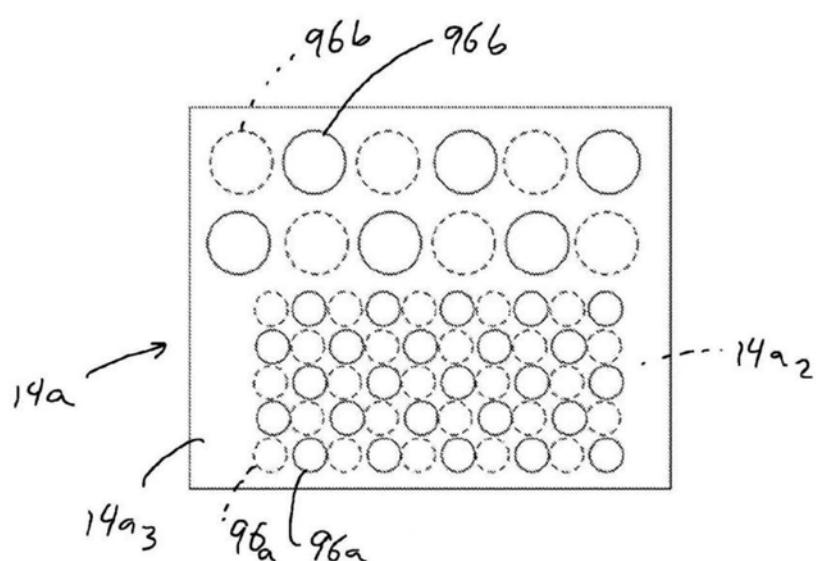


图6

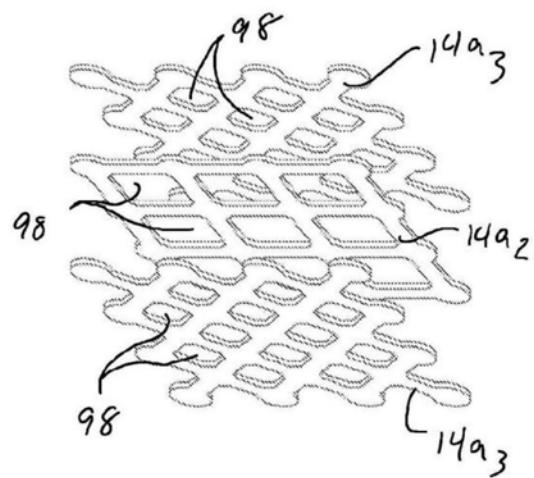


图7A

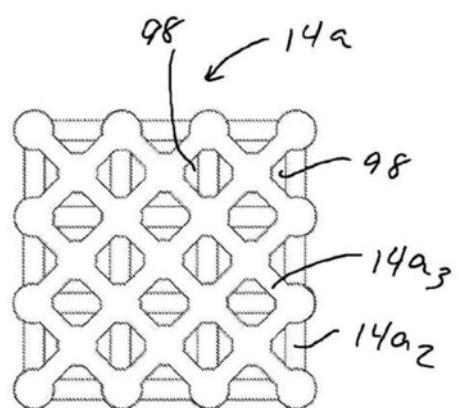


图7B

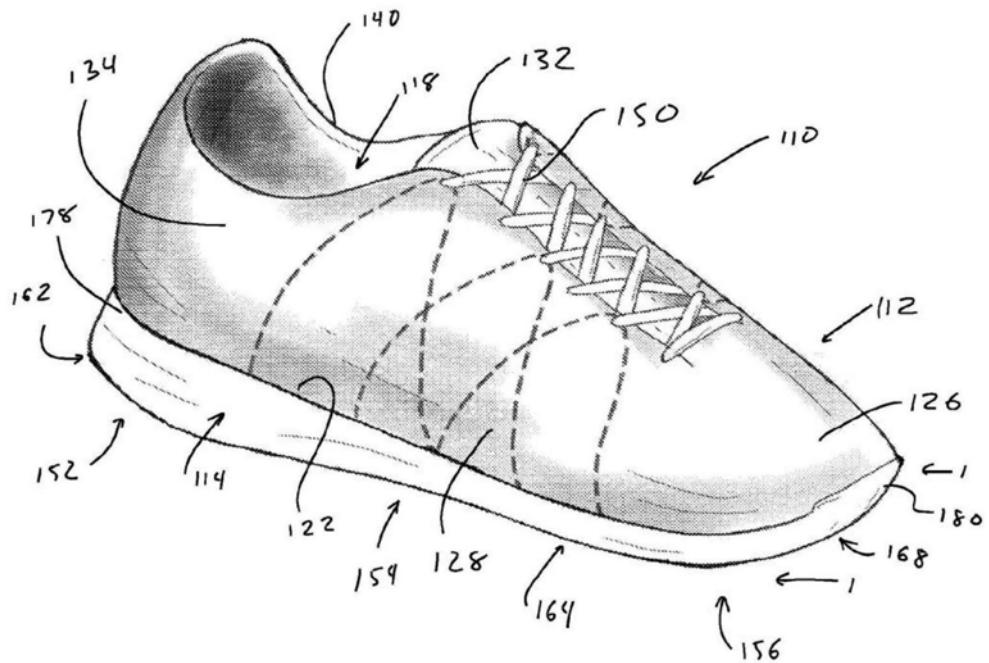


图8

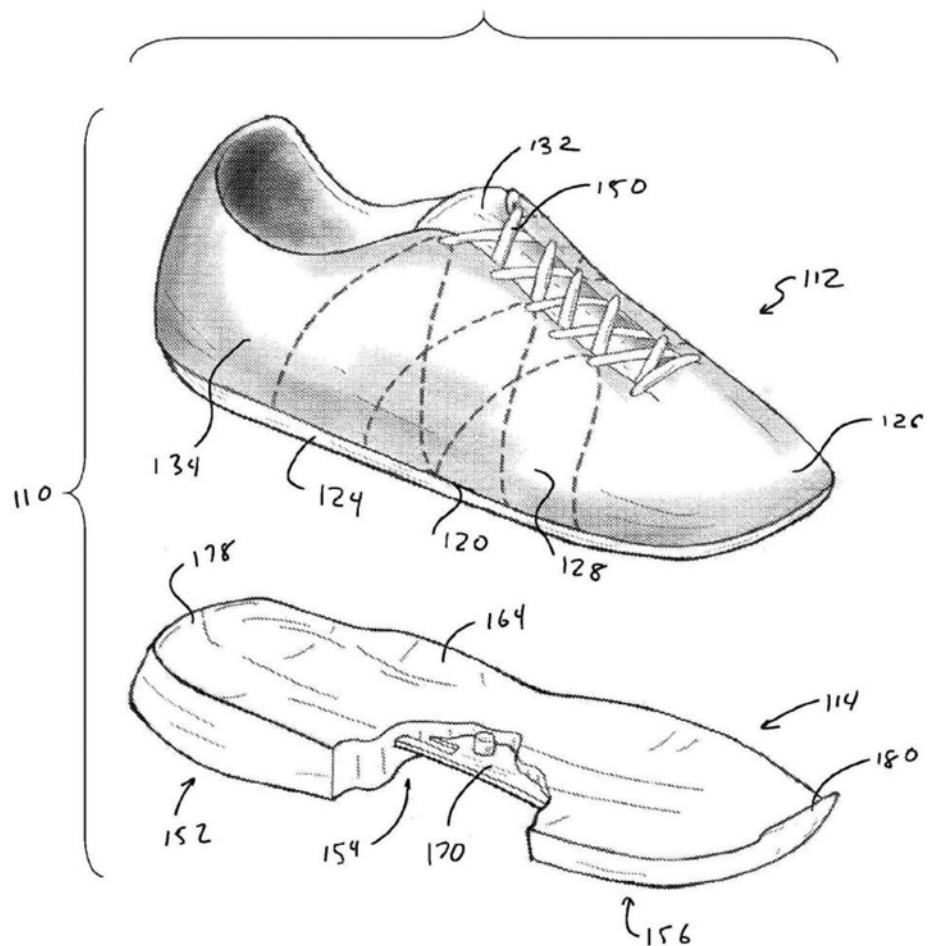


图9

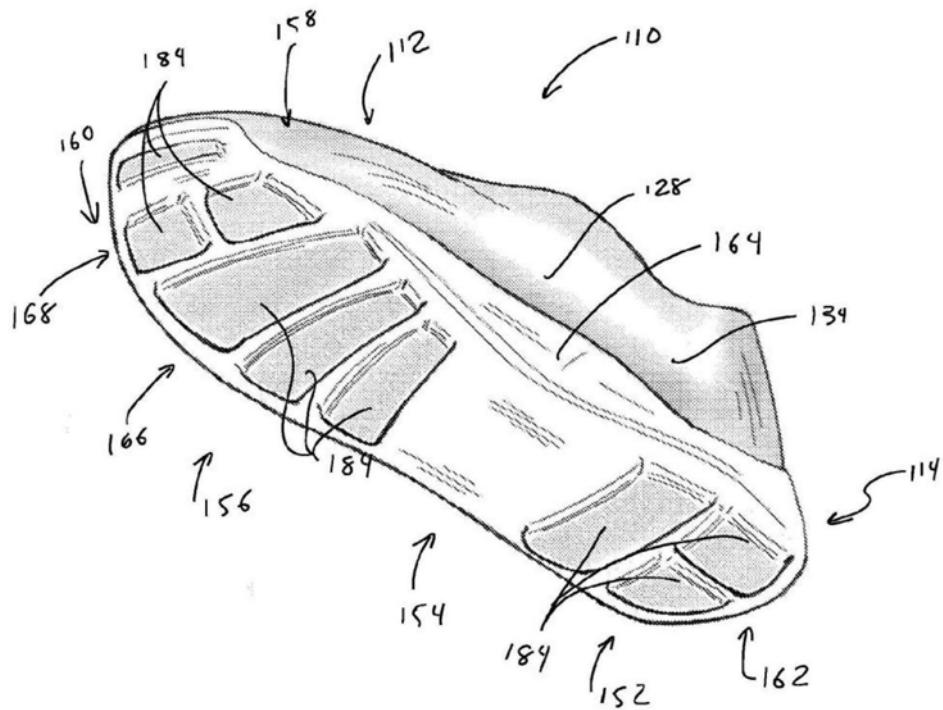


图10

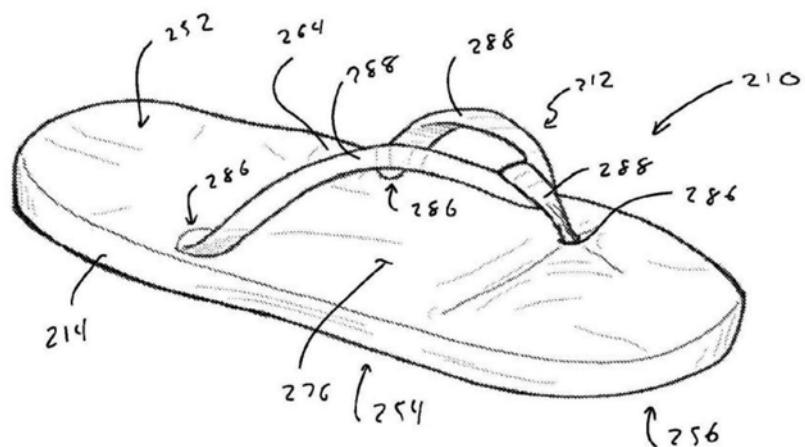


图11

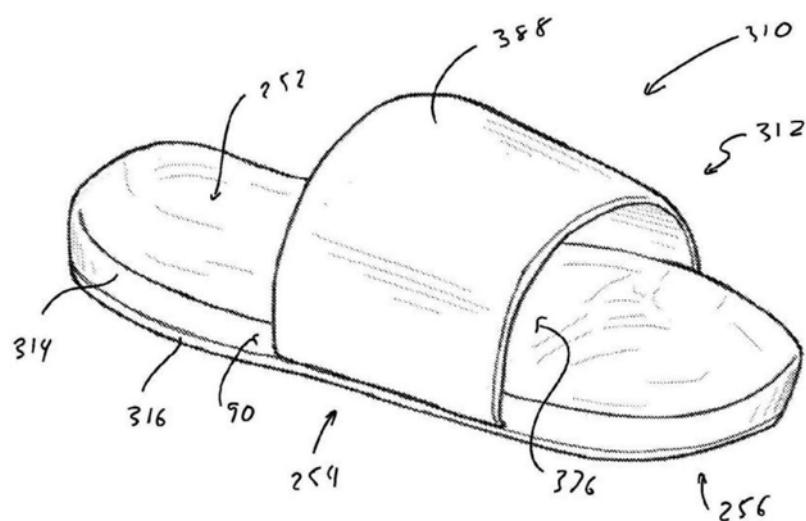


图12

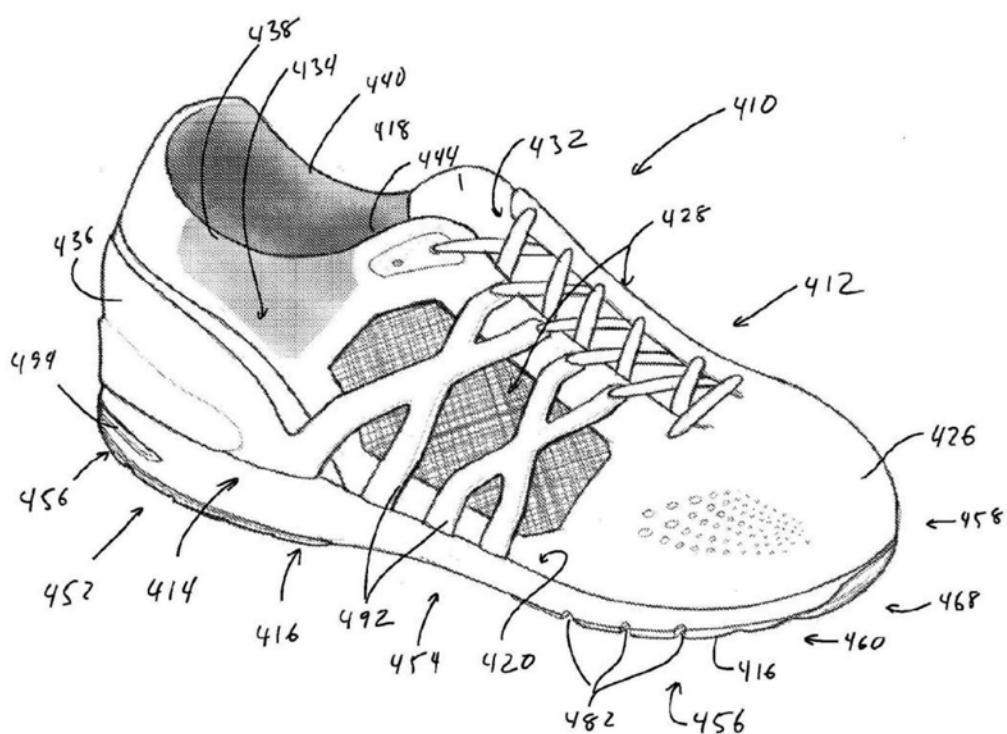


图13

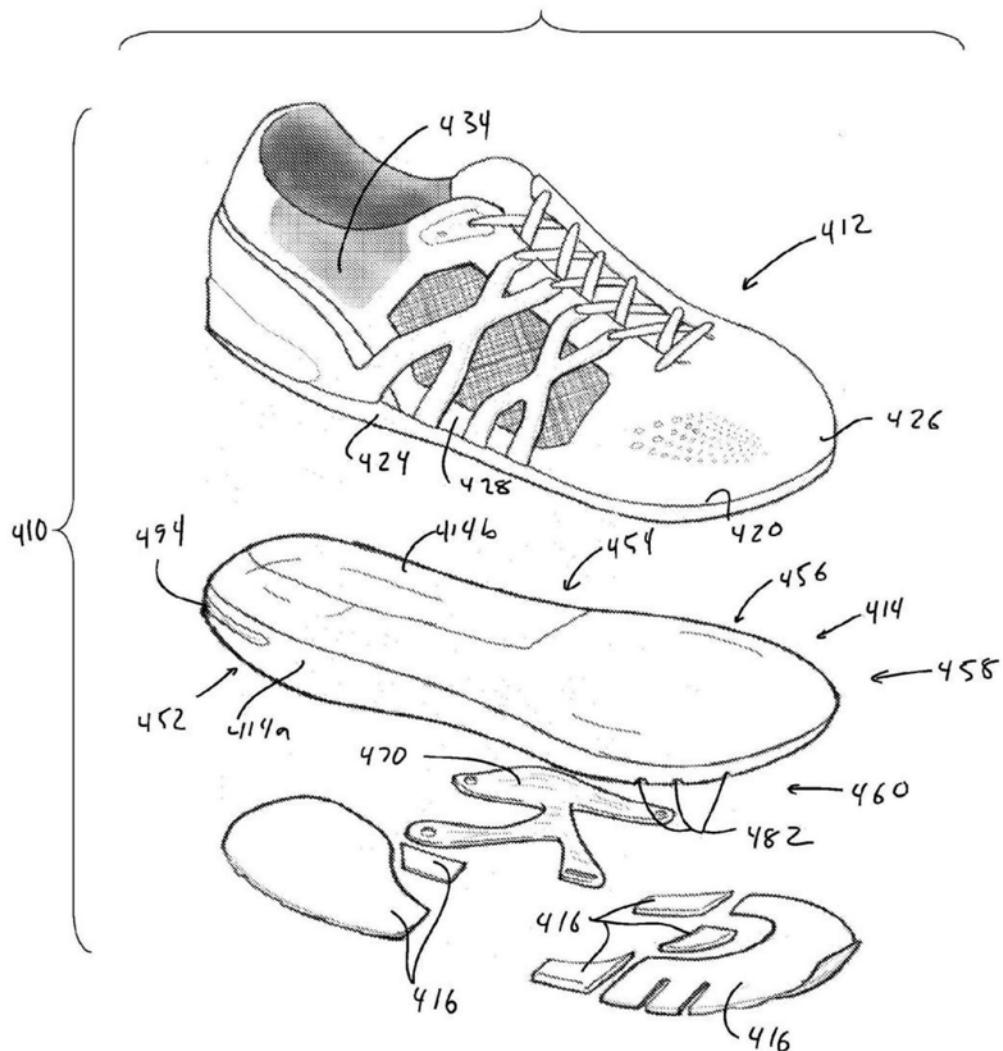


图14

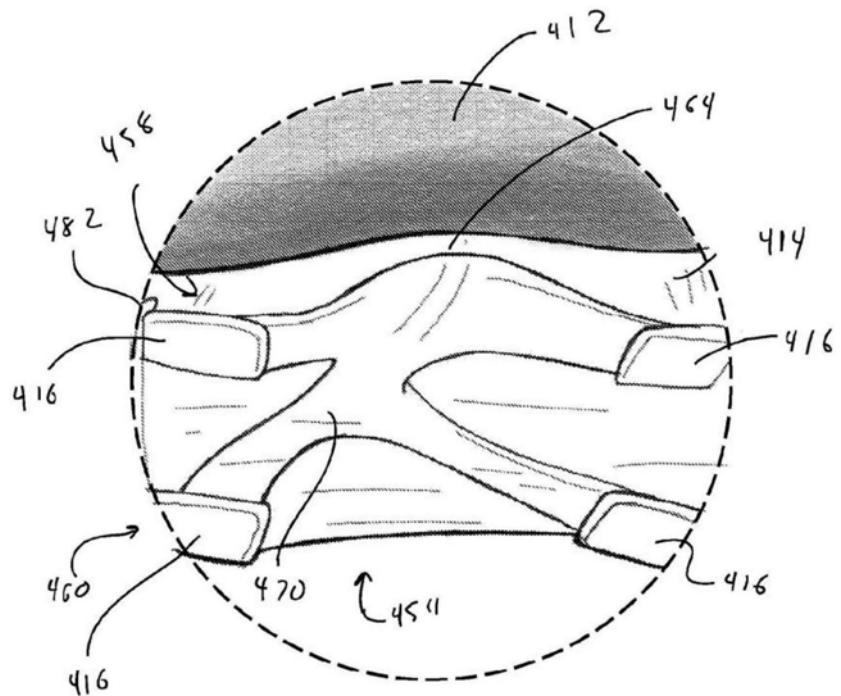


图15