Холодный старт: нажимаем кнопку, открывается транзистор Q2, Q3, на U2 поступает напряжение с аккумулятора, на выходе U2-12В, на выходе U3-5В, которые поступают на процессор. Процессор запускает алгоритм включения, ИБП запускается, на выходе 220В.  
Т.к. Ваш ИБП при каких-то совершенно непонятных для меня манипуляциях все же запускается,  
то, скорее всего, нарушается алгоритм запуска, т.е. не приходит в заданное время какой-то из сигналов. Добейьтесь запуска ИБП от аккумуляторов, тогда от сети будет намного проще.

Если я правильно понял при подключенном аккумуляторе и не нажимавшейся кнопке напряжения на стабилизаторе U2 не должно быть.А откуда тогда питается процессор? Другого источника кроме U3 я не вижу.  
Здесь же оно есть постоянно сразу после подключения акб.  
Где я недосмотрел? в смысле источника.

В том-то и дело, что если мы говорим о холодном старте (ИБП НЕ подключен к электросети), то ДО нажатия кнопки ВКЛ напряжение 5В на процессор НЕ поступает!!!   
Процессор обесточен, ИБП выключен.   
Еще раз проверьте транзисторы Q2, Q3, Q22, а также стабилитрон ZD2, конденсатор С25, ну и наконец, кнопку включения

Обнаружена утечка ёмкости C32. После замены все работает без проблем.